This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

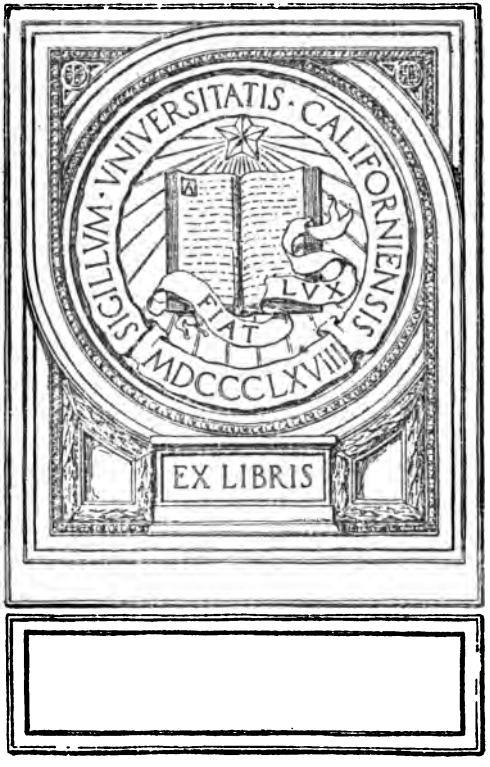
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 287 102


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT
LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

173

ERICH MÜLLER

ELEKTROCHEMISCHES PRAKTIKUM

ELEKTROCHEMISCHES PRAKTIKUM

VON

Dr. ERICH MÜLLER

ORD. PROFESSOR UND DIREKTOR DES LABORATORIUMS FÜR ELEKTROCHEMIE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, DRESDEN

MIT EINEM BEGLEITWORT

VON

Dr. u. Dr. Ing. e. h. FRITZ FOERSTER

GEHEIMER HOFRAT, ORD. PROFESSOR UND DIREKTOR DES ANORGANISCH-CHEMISCHEN LABORATORIUMS AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE, DRESDEN

DRITTE AUFLAGE

MIT 82 ABBILDUNGEN UND 33 SCHALTUNGSSKIZZEN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1920

QD553
M8
1920

Copyright 1920
by Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig.

Druck von Hugo Wilisch in Chemnitz.

M. N. W.

Begleitwort.

Als zu Anfang des Jahres 1900 die Vertreter der chemischen Abteilungen der deutschen Technischen Hochschulen zusammenkamen, um eine Neuordnung und Vereinheitlichung der Prüfungsbestimmungen für das Diplomexamen der Chemiker zu beraten, war es wohl einer der wichtigsten unter den damals gefaßten Beschlüssen, daß die Diplomschlußprüfung als Hauptgegenstand außer der anorganischen und der organischen Chemie bzw. den Anwendungen dieser Gebiete auch die allgemeine, die physikalische Chemie nebst deren Anwendung in der Elektrochemie umfassen sollte. Zu den chemischen Abteilungen, welche diese Grundsätze alsbald und uneingeschränkt zu verwirklichen sich bemühten, gehörte die der Dresdener Technischen Hochschule.

Mit der Leitung des an dieser Hochschule mit dem Wintersemester 1900/1901 eröffneten Elekrochemischen Laboratoriums betraut, stand ich somit auch vor der Aufgabe, ein Praktikum einzurichten, in welchem jeder Studierende der Chemie experimentell auch in die Grundanschauungen der neueren physikalischen Chemie und in die Elektrochemie eingeführt werden sollte. Nicht der Ausbildung einiger weniger, sich nach der Seite der physikalischen Chemie und Elektrochemie spezialisierender Chemiker sollte also dieses Praktikum dienen, sondern ein organisch in den allgemeinen Unterrichtsgang der Chemiker eingefügtes Glied sollte es werden, das durch Beschäftigung mit der Elektrochemie lehren sollte auch die neueren Denkmittel der physikalischen Chemie praktisch anzuwenden. Dank der verständnisvollen und entgegenkommenden Mitarbeit meiner Kollegen, insbesondere der Herren Dr. W. Hempel und Dr. E. von Meyer, konnte für ein solches Praktikum im Wintersemester die Zeit von

437955

acht, im Sommersemester von zwölf Nachmittagsstunden im 5. oder 6. Studiensemester benutzt werden.

Es bestand damit die Aufgabe des näheren darin, eine Sammlung von Aufgaben zusammenzustellen, welche in der genannten Zeit einerseits die energetische Auffassung chemischer Vorgänge vermitteln, andererseits in der Anordnung, Durchführung und Überwachung elektrolytischer Prozesse in den wichtigsten Arten ihrer Anwendung einige Übung gewinnen lassen sollte, wobei auch die Handhabung des Starkstromes am elektrischen Ofen nicht zu vernachlässigen war.

Wenn auch in erster Hinsicht schon das „Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen" von Wi. Ostwald (später von Wi. Ostwald und R. Luther) eine sehr umfangreiche Aufgabensammlung bot, und in Hinsicht auf die spezielle Elektrochemie die Anleitung zur Anstellung elektrochemischer Versuche von F. Oettel wertvolles Material enthielt, so blieb doch noch viel zu tun, um dort die dem Zweck entsprechende Auswahl zu treffen, hier tunlichste Vielseitigkeit der in den Übungen zu bietenden Methoden und Anwenduungsgebiete der Elektrolyse zu erreichen und auch bei diesen den Studierenden anzuleiten, die bei den ersteren Aufgaben erworbenen Denkmittel anzuwenden.

In letzter Richtung konnten manche von mir und meinen Mitarbeitern durchgeführte Experimentaluntersuchungen benutzt werden. Von großem Werte waren stets die in der Anwendung der Elektrochemie auf organisch-chemische Aufgaben von K. Elbs gesammelten Erfahrungen, die dieser 1902 (in zweiter Auflage 1911) in seinen „Übungsbeispielen für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate" zusammengestellt hat.

Ein Praktikum dieser Art habe ich vom Sommersemester 1902 bis zum Schluß des Wintersemesters 1911/12 an der Dresdener Technischen Hochschule abgehalten, wobei naturgemäß erst im Laufe der Zeit nach dem beim Unterricht gesammelten Erfahrungen wie nach dem Fortschritt der Wissenschaft verbessert und vervollkommnet wurde. Immerhin ist etwa in den letzten sieben Jahren das Praktikum im wesentlichen in gleicher Weise abgehalten worden. Es hat sich gezeigt, daß bei sorgsamer Anleitung der Studierenden in der verhältnismäßig kurzen Zeit von zwei Nachmittagen eines Wintersemesters oder drei Nachmittagen eines Sommersemesters und ohne Benachteiligung des übrigen Studiums der beabsichtigte Zweck erreichbar ist, jedem jungen Chemiker im Laboratoriumsunterricht die wichtigsten experimentellen und gedanklichen Hilfsmittel der physikalischen Chemie, wie sie in der

Elektrochemie benutzt werden, ihrer Bedeutung und ihrer Anwendung nach vertraut zu machen. Der Studierende, der dieses Praktikum durchgemacht hatte, war — vieleicht nach geringen Ergänzungen — dadurch zugleich in den Stand gesetzt, ein besonderes elektrochemisches Thema behufs Durchführung einer wissenschaftlichen Arbeit eingehender zu verfolgen.

Schon bei der ersten Ausarbeitung der Aufgaben dieses Praktikums hatte ich mich der Mitarbeit von Herrn Dr. Erich Müller zu erfreuen. Nicht nur bei der systematischen Auswahl und Ineinanderarbeitung der Aufgaben hatte ich ihm viel zu verdanken, auch eine ganze Anzahl praktischer Maßnahmen und besonderer Apparaturen, die sich dauernd bewährt haben, hat er sich ersonnen. Da er später an den Technischen Hochschulen in Braunschweig und in Stuttgart selbst elektrochemische Praktiken ähnlich den an der Dresdener Hochschule bestehenden abgehalten und weiterentwickelt hat, so entstand der Wunsch, daß wir gemeinsam die während mehr als einem Jahrzehnt unter den oben entwickelten Gesichtspunkten gesammelten Erfahrungen in einem „Elektrochemischen Praktikum" zusammenstellten und der Öffentlichkeit übergaben. Die in dieser Richtung von Herrn Dr. Erich Müller gegebene Anregung war mir um so willkommener, als schon mehrfach akademische Fachgenossen nach Dresden gekommen waren, um die dort geübte Handhabung des elektrochemischen Praktikums kennen zu lernen.

Inzwischen bin ich — durch äußere Umstände bewogen — vom Unterricht in der Elektrochemie zurückgetreten. Die durch Übernahme eines neuen großen Wirkungskreises mir erwachsenen Aufgaben brachten es mit sich, daß ich an dem geplanten Unternehmen mich nicht in dem Umfange, wie ich es gewünscht hätte, zu beteiligen vermochte. Da zudem Herr Dr. Erich Müller zugleich die Leitung des Dresdener elektrochemischen Laboratoriums übernahm, und so auch die von mir im Laufe der Zeit im elektrochemischen Praktikum getroffenen Änderungen seiner Beurteilung unterlagen, durfte ich mich darauf beschränken, nur an den wenigen Stellen, für die er als Verfasser des Buches es besonders wünschte, an der Herstellung des Textes teilzunehmen, und im übrigen dem Buche dieses Begleitwort mit auf den Weg zu geben. Die Aufgaben, welche regelmäßig in dem von mir an der Dresdener Hochschule abgehaltenen Praktikum durchgeführt wurden, sind in diesem Buche durch ein * besonders gekennzeichnet, da auch eine ganze Anzahl anderer Aufgaben darin Aufnahme gefunden hat.

Möchte das Buch bei recht vielen Generationen zukünftiger Chemiker das Interesse und die Freude am elektrochemischen Arbeiten fördern und dazu beitragen, daß immer mehr jeder junger Chemiker auch einen gewissen Teil seiner Studienzeit dazu verwendet, sich mit den Arbeitsweisen und Denkmitteln der physikalischen Chemie und ihrer Handhabung an den dazu so geeigneten elektrolytischen Prozessen vertraut zu machen. Die deutsche chemische Technik kann dadurch nur gewinnen.

F. Foerster.

Vorwort.

Das vorliegende „Elektrochemische Praktikum" setzt — neben dem Bekanntsein mit der allgemeinen (physikalischen) und speziellen anorganischen und organischen Chemie und der Experimentalphysik — auf dem Gebiete der Elektrochemie die Kenntnis von deren wichtigsten theoretischen Vorstellungen und Gesetzen voraus. Es verfolgt den Zweck, mit Hilfe von Laboratoriumsaufgaben die Wege zur Anwendung der Kenntnisse zu zeigen, zum Experimentieren auf dem Gebiete der Elektrochemie anzuleiten.

Das Buch soll weniger eine Sammlung als vielmehr eine wohlüberlegte Auswahl von Aufgaben bringen, die so getroffen ist, daß möglichst jeder Versuch mit einer anderen Erscheinung bekannt macht; andererseits ist jede Aufgabe so geleitet, daß der Praktikant tunlichst an keiner Erscheinung vorübergeht, sondern sie sämtlich, soweit angängig, zu verfolgen angehalten wird.

Die Zeit, welche in den allgemeinen Lehrplänen der Hochschulen für Übungen in der Elektrochemie vorgesehen ist, ist verschieden. Außerdem gibt es immer Studierende, welche aus besonderem Interesse für den Gegenstand mehr als die üblichen Stunden für ihre Ausbildung in der Elektrochemie verwenden. Schließlich ist die geistige Veranlagung und die Geschicklichkeit individuell. Um den dadurch auftretenden, verschieden weitgehenden Ansprüchen an Übungsstoff gerecht zu werden, wurde Zahl und Umfang der Aufgaben größer bemessen, als der Durchschnittsstudierende in dem üblichen „Halbpraktikum" zu bewältigen imstande ist, vorausgesetzt, daß die Versuche in der richtigen Weise und mit wünschenswertem Erfolge durchgeführt werden. Bietet doch auch ein reichlich gegebener Übungsstoff den pädagogischen Vorteil, daß man innerhalb einer Gruppe nicht sämtlichen Praktikanten die gleiche Aufgabe zuzuteilen braucht, sodaß der eine von dem anderen lernen kann.

Die gewählten Aufgaben sind nicht von der Art, daß es sich bei ihrer Lösung wesentlich um manuelle Geschicklichkeit handelt. Vielmehr bedarf hier ein jeder Versuch einer geistigen Vor- und Nacharbeit, zu welcher durch Hinweis auf die einschlägigen Kapitel in F. Foersters „Elektrochemie wässriger Lösungen" am Kopf einer jeden Aufgabe (unter F.....) angeregt werden soll. Denn die in erster Linie nur im Hinblick auf die nähere Deutung der bei jedem Versuche auftretenden besonderen Erscheinungen gegebenen Erläuterungen sollen und können die Benutzung von speziellen Lehrbüchern selbstverständlich nicht entbehrlich machen. Immerhin dürften sie genügen, um die Ausführung der Versuche und das Verständnis der Erscheinungen auch ohne persönliche Anleitung eines Lehrers zu ermöglichen, so daß das Buch auch denen willkommen sein wird, welche bereits in der Praxis stehen und während ihrer Studienzeit nicht Gelegenheit fanden, sich mit den Anwendungen der Elektrochemie vertraut zu machen.

Überall wurde gesucht, mit möglichst einfachen Hilfsmitteln auszukommen und Gelegenheit genommen, hie und da praktische Winke zur Selbstanfertigung dieses oder jenes Gebrauchsgegenstandes zu geben. Die Dimensionen der Gefäße, Elektroden usw. sind jeweils bei den Versuchen genau so angegeben, wie sie bei einer letzten Nachprüfung vorlagen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß diese Größen unbedingt innegehalten werden müssen. Indessen ist es doch ratsam, wenigstens solange keine längeren Erfahrungen vorliegen, nicht allzusehr davon abzuweichen. Denn gewisse Erscheinungen — beispielsweise die zeitliche Änderung der Konzentration eines vom Strom gebildeten Stoffes — können häufig nur dann in einem für eine Übungsaufgabe geschickten Zeitintervall in ihrer ganzen Bedeutung erkannt werden, wenn gewisse Versuchsgrößen — beispielsweise die Stromstärke und das Volumen des Elektrolyten — in einem gewissen Verhältnis stehen.

Was die Einteilung des Stoffes anbelangt, so wurden die Aufgaben vorangestellt, welche den Praktikanten mit den wichtigsten grundlegenden Gesetzen vertraut machen sollen und dann diejenigen angeschlossen, welche sich mit deren Anwendung befassen. Diese Reihenfolge festzuhalten, ist empfehlenswert, da die durch den ersten Teil gefestigten theoretischen Kenntnisse die praktischen elektrochemischen Prozesse besser verstehen lassen. Nicht so von Bedeutung ist das Innehalten einer bestimmten Reihenfolge innerhalb dieser beiden Abteilungen.

Wenn schließlich einige elektrothermische Versuche mit dem elektrischen Ofen in das Übungspraktikum aufgenommen worden sind, so geschah das aus dem Grunde, weil von der Technik mehr und mehr Wert darauf gelegt wird, daß der von der Hochschule kommende Chemiker auf diesem Gebiete kein Neuling ist, und weil das elektrochemische Praktikum die zweckmäßigste Stelle ist, an der Übungen in dieser Arbeitsweise angestellt werden.

Herrn Dr. Ing. Eberhard Sauer, Assistent am elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Stuttgart, danke ich für die Ausführung der meisten der dem Text eingefügten Zeichnungen, der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff für die Ausstattung des Buches und für das bereitwillige Eingehen auf alle geäußerten Wünsche.

Dresden, September 1912.

Erich Müller.

Vorwort zur 2. Auflage.

Außer einem Abschnitt über die Untersuchung an Trockenelementen ist an Übungsaufgaben in dieser Neuauflage nichts hinzugekommen, so daß sich der Umfang des Buches nicht wesentlich geändert hat.

Der Text hat an manchen Stellen weitergehende Änderungen erfahren, die im Interesse der Verständlichkeit erwünscht schienen.

Hie und da konnte ein Ratschlag aus Kritiken verwertet werden.

Die Hinweise auf F. Foersters „Elektrochemie wässriger Lösungen“ am Kopfe der Aufgaben (unter F...) beziehen sich auf deren 2. Auflage.

Dresden, November 1918. Erich Müller.

Vorwort zur 3. Auflage.

Zwei neue Aufgaben, eine über konduktometrische und eine über elektrometrische Maßanalyse sind in dieser neuen Auflage hinzugekommen. Sie beziehen sich auf Anwendungsgebiete der Elektrochemie, die noch wenig bekannt und vielleicht darum selten ausgeübt sind. Sie erschienen mir besonders lehrreich.

An verschiedenen Gebrauchsgegenständen sind Änderungen angebracht worden, die sich im Laufe der Zeit als zweckmäßig erwiesen.

Alles, was sich nicht ohne weitergehende Veränderung des alten Satzes einfügen ließ, ist in einem Anhang zusammengefaßt, auf welchen an den betreffenden Stellen des Textes, wo die Kapitel hingehören, verwiesen ist. Dadurch wurde erreicht, daß die Neuauflage zu einem geringeren Preis hergestellt werden konnte, als dies anderenfalls möglich gewesen wäre. Die Einfügung an den richtigen Ort soll erst in einer späteren Auflage erfolgen.

Von Übersetzungen ist eine spanische von der zweiten Auflage erschienen.

Von vielen Seiten ergingen an mich Anfragen wegen der Bezugsquellen für diesen oder jenen Apparat. Um keine Bevorzugung eintreten zu lassen, ist für die in Frage kommenden Firmen ein Inseratenteil angefügt, auf welchen ich besonders hinweisen möchte.

Dresden, April 1920.

Erich Müller.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. DIE BEDÜRFNISSE EINES ELEKTROCHEMISCHEN LABORATORIUMS 1

A. **Strom- und Leitungsanlage** 1

B. **Wichtige Gebrauchsgegenstände** 11

II. ÜBUNGSAUFGABEN 41

A. **Einige grundlegende Gesetze** 41

1. Aufgabe: Das Ohmsche Gesetz und die Polarisationsspannung 41
Versuch 1, 2, 3, 4, 5, 6.

2. Aufgabe: Vergleich eines Silber- und Kupfercoulometers 48
Versuch 7.

3. Aufgabe: Eichung eines technischen Ampèremeters mit dem Kupfercoulometer 49
Versuch 8.

4. Aufgabe: Die Leitfähigkeit der Elektrolyte . . 51
Versuch 9. Bestimmung der Widerstandskapazität der Leitgefäße 51
Versuch 10. Spezifische Leitfähigkeit von Schwefelsäure verschiedener Konzentration 53
Versuch 11. Molar- und Äquivalentleitfähigkeit. Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure 54
Versuch 12. Ermittelung der chemischen Konstitution durch Leitfähigkeitsmessungen 56
Versuch 12a. Konduktometrische Maßanalyse . . 240

5. Aufgabe: Elektromotorische Kräfte 59
a) Bestimmung der EMK nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode 59
Versuch 13. Messung mit Gefällsdraht, Galvanometer und Voltmeter 59
Versuch 14. Klemmspannung 61
Versuch 15. Messung mit Dekadenrheostat, Kapillarelektrometer und Normalelement 63

Seite

b) Einzelpotentiale 66

a. Die EMK ist gleich der Differenz der Spannungen Elektrode/Lösung 66

Versuch 16.

β. Abhängigkeit der Potentiale von der Konzentration der elektromotorisch wirksamen Stoffe . . . 69

Versuch 17. Das Potential Kupfer/Cuprüion und Zink/Zinkion 72

Versuch 18. Das Potential Jod/Jodion 73

c) Konzentrationsketten 75

Versuch 19. Kette $Ag/n/_{10}\,AgNO_3—n/_{100}\,AgNO_3/Ag$. 75

Versuch 20. Verminderung der Ionenkonzentration durch Bildung schwerlöslicher Salze oder komplexer Ionen . 76

d) Gasketten 79

Versuch 21. Kette $H_2/H_2SO_4/O_2$ 79

Versuch 22. Kette $H_2/n\text{-}H_2SO_4—n\text{-}NaOH/H_2$ und Ionenprodukt des Wassers 80

e) Oxydations-Reduktionsketten 82

Versuch 23. Potentiale von Ferri-Ferrochloridlösungen . 82

Versuch 24. Einfluß von Komplexbildnern auf das Ferri-Ferrosalzpotential 84

f) Zersetzungsspannung 85

Versuch 25.

g) Elektrometrische Maßanalyse 244

Versuch 25a. Elektrometrische Bestimmung von Jodid . 247

Versuch 25b. Elektrometrische Bestimmung von Jodid und Chlorid nebeneinander 250

6. Aufgabe: Charakteristik galvanischer Elemente . . 90

Versuch 26. Bestimmung der Kapazität und des Nutzeffektes eines Bleisammlers 90

Versuch 27. Untersuchungen an Trockenelementen . . 98

B. Abscheidung der Metalle aus ihren Salzlösungen . . 106

1. Aufgabe: Elektroanalyse 106

Versuch 28. Trennung und Bestimmung von Kupfer und Cadmium 110

Versuch 29. Elektroanalyse eines Messings 114

Versuch 30. Elektroanalyse eines Messings mit bewegtem Elektrolyten (Schnellelektrolyse) 117

Versuch 31. Analyse einer Kupfernickellegierung mit ruhendem Elektrolyten 120

Versuch 32. Kupfernickeltrennung mit bewegtem Elektrolyten. Kupferabscheidung mit konstanter Stromstärke 122

Versuch 33. Kupfernickeltrennung mit bewegtem Elektrolyten. Kupferbestimmung mit kontrolliertem Kathodenpotential 123

2. Aufgabe: Galvanische Metallüberzüge . . . 126

Versuch 34. Ausführung einer galvanischen Vernickelung 126

Versuch 35. Ausführung einer galvanischen Vermessingung 128

Seite

C. **Herstellung wichtiger unorganischer Präparate** . . 130

1. Aufgabe: Chloralkali-Elektrolyse 130

a) Hypochlorit und Chlorat 130

α. Verfolgung der Vorgänge durch einen Versuch . . 131

Versuch 36.

β. Verfolgung der Vorgänge durch drei Versuche . . 138

Versuch 37. Elektrolyse ohne Chromat . . . 138

Versuch 38. Elektrolyse mit Chromat . . . 139

Versuch 39. Elektrolyse bei Gegenwart freier unterchloriger Säure 144

b) Chlor und Alkali 147

α. Diaphragmenverfahren 148

Versuch 40. Verfolgung des allgemeinen Verlaufes . 148

Versuch 41. Zusammenhang der zeitlichen Ausbeute mit der jeweiligen Konzentration an Cl′ und OH′ 151

β. Das Glockenverfahren 156

Versuch 42 und 43 . . . . . 156 u. 158

γ. Das Quecksilberverfahren 161

Versuch 44 und 45 . . . . . 161 u. 165

2. Aufgabe: Kaliumperchlorat aus Kaliumchlorat . . 166

Versuch 46.

3. Aufgabe: Überschwefelsäure 169

Versuch 47. Herstellung von Ammoniumpersulfat mit Diaphragma 169

Versuch 48. Herstellung von Ammoniumpersulfat ohne Diaphragma 173

Versuch 49. Einfluß der Stromkonzentration auf die Bildung von Überschwefelsäure und Caroscher Säure . . 176

4. Aufgabe: Kaliumbichromat aus Kaliumchromat . 179

Versuch 50.

5. Aufgabe: Plumbichlorwasserstoffsaures Ammonium 184

Versuch 51.

6. Aufgabe: Kobaltisulfat 187

Versuch 52.

7. Aufgabe: Herstellung von Verbindungen des drei- und zweiwertigen Vanadiums durch elektrolytische Reduktion 189

Versuch 53. Ammoniumvanadiumsesquisulfat . . . 189

Versuch 54. Ammoniumvanadosulfat. 191

D. **Herstellung wichtiger organischer Präparate** . . . 193

1. Aufgabe: Jodoform 193

Versuch 55.

2. Aufgabe: Bromoform 196

Versuch 56.

Seite

3. Aufgabe: Isopropylalkohol aus Aceton 198
Versuch 57 mit Quecksilberkathode 198
Versuch 58 mit Platinkathode 200
4. Aufgabe: Reduktion von Nitrobenzol 202
Versuch 59. Azobenzol aus Nitrobenzol 202
Versuch 60. Hydrazobenzol aus Azobenzol bzw. Nitrobenzol 205
Versuch 61. Azoxybenzol aus Nitrobenzol 207
Versuch 62. Hydrazobenzol aus Azoxybenzol 209
Versuch 63. β-Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol . 211
Versuch 64. Anilin aus Nitrobenzol 212

E. **Schmelzflüssige Elektrolyse** 214
1. Aufgabe: Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid 214
Versuch 65.
2. Aufgabe: Herstellung von Magnesium 217
Versuch 66.
3. Aufgabe: Herstellung von Aluminium 223
Versuch 67.

F. **Elektrothermische Prozesse** 225
1. Aufgabe: Calciumcarbid 231
Versuch 68.
2. Aufgabe: Ferrochrom 233
Versuch 69.
3. Aufgabe: Ferrosilicium 235
Versuch 70.

I. Die Bedürfnisse eines elektrochemischen Laboratoriums.

A. STROM- UND LEITUNGSANLAGE.

Bei der Einrichtung eines elektrochemischen Laboratoriums ist die erste und wichtigste Frage die nach der geeignetsten Stromquelle. Die Beantwortung derselben hängt von so verschiedenartigen Umständen ab, daß sie sich nicht für alle Fälle einheitlich geben läßt, zumal oft das Zweckmäßigere dem Wohlfeileren weichen muß. — Man darf sich dabei auch nicht allein von dem Gesichtspunkt leiten lassen, daß die Einrichtung für die Ausführung der Übungsaufgaben genügen soll, welche für die allgemeine Ausbildung der Studierenden vorgesehen sind. Sondern man darf keineswegs vergessen, daß in einem Laboratorium, in dem eine Wissenschaft gelehrt werden soll, auch wissenschaftlich forschend gearbeitet werden muß, und daß man sowohl hierfür wie für die in den Vorlesungen vorzuführenden Versuche hinreichend ausgestattet sein muß.

Über den Strombedarf läßt sich folgendes Allgemeine vorausschicken:

1. Für die Elektrolysen muß eine Gleichstromspannung von 12 bis 14 Volt dauernd zur Verfügung stehen, so daß man mit ihr bei Entnahme beliebiger Strommengen ununterbrochen Tag und Nacht arbeiten kann.

2. Für elektrische Öfen und manche Schmelzflußelektrolysen braucht man eine Spannung von 36 bis 42 Volt bei einer Stromstärke bis 600 Ampère.

3. Für unvorhergesehene Fälle und für Antrieb von Motoren sind Gleichstromspannungen bis etwa 80 Volt vorzusehen.

4. Auf die Möglichkeit der Einrichtung von Hochspannung ist Rücksicht zu nehmen (S. 10).

Diese Bedingungen können ohne Akkumulatorenbatterie nicht erfüllt werden, weshalb wenigstens eine solche zu beschaffen ist.

Was die Zahl ihrer Zellen anbetrifft, so ist deren Minimum gegeben durch das Maximum der Voltzahl, welches bei der Entladung vor-

handen sein soll. Da ein Akkumulator hierbei 2 Volt gibt, so braucht man bei maximal x Volt Entladespannung mindestens $x/2$ Zellen. Nach dem oben über Strombedarf Gesagten dürften 80 Volt, also 40 Zellen, für alle Fälle genügen. Diese Zahl wird man unter Umständen zweckmäßig etwas abändern, wenn man eine gegebene Ladespannung ohne großen Verlust ausnutzen will.

Um $x/2$ hintereinander geschaltete Zellen zu laden, braucht man mindestens $\frac{2{,}6\,y}{2}$ Volt, weil eine Zelle im aufgeladenen Zustand eine Polarisation von 2,6 Volt zeigt. Eine solche kann man durch Beschaffung einer entsprechenden Dynamomaschine erhalten, wenn geeignete Antriebvorrichtungen vorhanden sind. Trifft letzteres nicht zu, oder will man von ihnen unabhängig sein, so wird man sich an ein Stadtnetz anschließen, dessen Strom aber in den meisten Fällen erst zum Laden geeignet gemacht werden muß.

Liegt nun Stadtgleichstrom von 110 Volt vor, so wird man eine Batterie von 42 Zellen wählen, weil man diese direkt, anfangs unter Zwischenschaltung eines Regulierwiderstandes, anschließen kann. Ist die Gleichstromspannung wesentlich höher oder liefert die Stadt Wechselstrom, so bedarf es eines Umformers, der Gleichstrom der erwünschten Spannung abgibt.

Um nicht zu oft laden zu müssen, ist eine Batterie von etwa 25 Kilowattstunden zu empfehlen. Bei 42 Zellen müßte dann jede eine Kapazität von 300 Ampèrestunden besitzen und bei Parallelschaltung sechs gleicher hintereinandergeschalteter Teile derselben stünden bei 14 Volt ca. 1800 Ampèrestunden zur Verfügung.

Für das Arbeiten mit dem elektrischen Ofen kommt dann noch die Leistung der Batterie in Frage, d. h. die Zeit, innerhalb deren die in ihr enthaltene Energiemenge von 25 Kilowattstunden herausgenommen werden kann. Diese ist bei 2 Batterien mit gleichem Energiegehalt nicht ohne weiteres gleich; sie hängt vielmehr von der maximalen Entladestromstärke der einzelnen Zellen ab, die mit der Type variiert. — Hat man beispielsweise eine Batterie von 42 Zellen mit 25 Kilowattstunden, so kann man dieselbe bei Parallelschaltung in zwei gleichen Teilen zu je 42 Volt mit 600 Ampère entladen (Leistung 25 Kilowatt), wenn die maximale Entladestromstärke eines Elementes 300 Ampère ist, dagegen nur mit 200 Ampère (Leistung 8,4 Kilowatt), wenn sie 100 Ampère beträgt. Man kann also im ersten Falle in derselben Zeit die dreifache Energiemenge — etwa im elektrischen Ofen — entfalten und entsprechend größere Wirkungen erzielen als im zweiten.

Da es hierauf aber gerade bei Schmelzversuchen ankommt, so sind Akkumulatoren mit möglichst großer maximaler Entladestromstärke nötig, und das sind solche, welche nach Planté formierte Anoden besitzen (S. 97).

Den oben unter 2. angeführten Bedürfnissen wird also entsprochen, wenn die Zellen eine maximale Entladestromstärke von etwa 300 Ampère besitzen.

Die Stromstärke, mit welcher in maximo geladen werden darf, hängt ebenso von der Type der Akkumulatoren ab wie die maximale Entladestromstärke; beide werden von der Akkumulatorenfabrik angegeben. Je mehr man sich dieser Stromstärke nähert, um so schneller ist das Laden beendigt, was natürlich angenehm ist. Das ist aber nur dann möglich, wenn der Ladestrom die genügende Leistung besitzt (z. B. der Stadtstrom gegebener Spannung mit hinreichend starken Kabeln an das Laboratorium herangeführt ist).

Damit die geladene Batterie für die oben angeführten Bedürfnisse des Laboratoriums geeignet ist, müssen sich mit ihr verschiedene Schaltmanipulationen ausführen lassen. Dieser Zweck kann auf mehrfachem Wege erreicht werden. Hier sollen deren nur zwei etwas ausführlicher beschrieben werden, die sich bewährt haben.

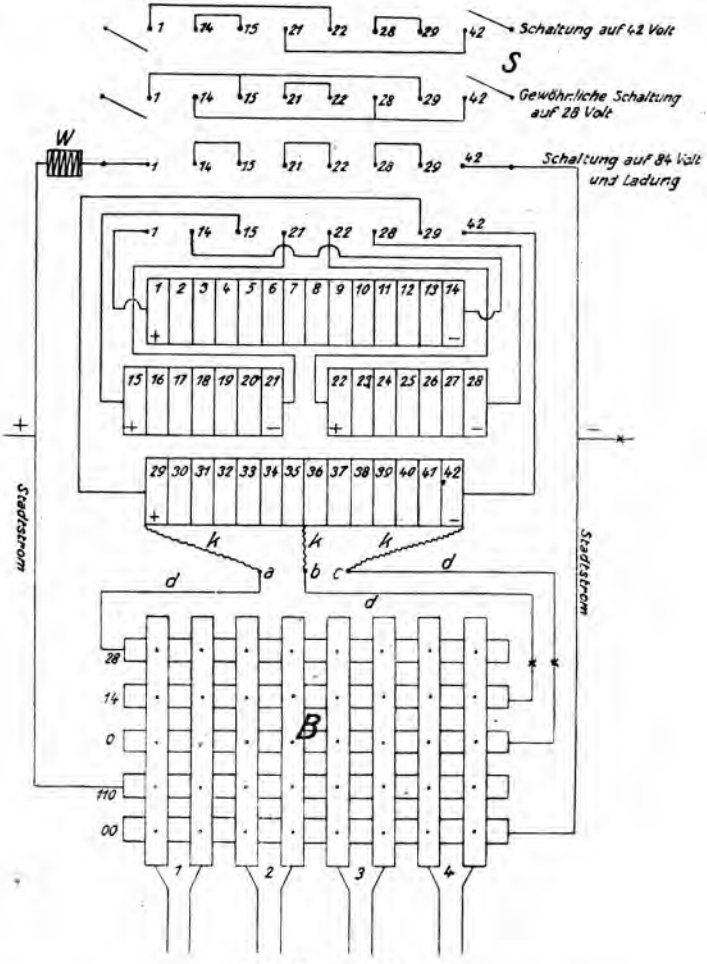
I. Schaltsystem mit einer Batterie von 25 Kilowattstunden und 25 Kilowatt. (Einrichtung des Laboratoriums für Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Stuttgart.)

Zum Laden dient Stadtgleichstrom von 110 Volt. Die Batterie besteht aus 42 Zellen. Diese sind in 4 Teilen dauernd hintereinandergeschaltet 1 bis 14, 15 bis 21, 22 bis 28 und 29 bis 42. Die Enden dieser Teilbatterien sind durch starke Kupferschienen in der aus der *Schaltungsskizze 1* ersichtlichen Weise mit 8 Schaltknöpfen *S* verbunden, die mit den Nummern der angeschlossenen Akkumulatoren versehen sind. An sämtlichen Stellen, wo die Zuführungen zu den Akkumulatorenplatten von je zwei Zellen außen zusammengelötet sind, sowie an den freien Enden wird nach der zugänglichen Seite der Batterie eine breite und lange Bleilasche mit Blei angelötet, *c*, *c* in Fig. 1. Vermittels der Schaltknöpfe *S* können sämtliche Zellen auf 84 Volt hintereinander oder zu 2 resp. 3 gleichen Teilen auf 42 resp. 28 Volt parallel geschaltet werden.

Wie für den ersten Fall, der auch bei der Ladung vorliegt, und für die beiden anderen Fälle die Verbindung der Schaltknöpfe vorzunehmen ist, geht aus der *Schaltungsskizze 1* hervor.

Die Schaltvorrichtung (Näheres S. 6, Fig. 2) ist getrennt vom Akkumulatorenraum in dem Raum angebracht, in welchem die Schmelzversuche ausgeführt werden.

An der Decke des Akkumulatorenraumes befinden sich 3 feste Anschlußstellen a, b, c. Von diesen gehen einerseits 3 flexible Kabel *k*



Schaltungsskizze 1.

für 60 Ampère mit Bleilaschen *d* (Fig. 1 S. 5) aus, welche mit Feilkloben *f* an die oben erwähnten Akkumulatorenlaschen *c* angeschraubt werden können, andrerseits 3 Leitungsdrähte *d* nach einem Schaltbrett *B*. Letzteres befindet sich in der Nähe der Arbeitsräume. Da die Batterie im Keller steht, spart man so an Leitungsdrähten.

Das Schaltbrett *B* besteht aus einer an der Wand befestigten Platte aus Marmor, auf der eine Reihe von Messingschienen angebracht ist, von denen die einen senkrecht über die anderen, indessen gut voneinander isoliert, gelegt sind. Die hier gezeichneten 5 Horizontalschienen sind die Zuleitungen von der Batterie resp. Stadt, die 4 Paar Vertikalschienen die Abführungen für die Leitungen, welche an den Ort des Stromverbrauchs führen. Jedes dieser Paare erhält dieselbe Nummer wie die entsprechenden Anschlußstellen der Arbeitsplätze.

Da, wo die Schienen sich kreuzen, besitzen sie Schraubenlöcher, vermöge deren sie unter Zuhilfenahme von Messingschrauben in metallischen Kontakt gebracht werden können. Auf einer Ableitungsschiene darf immer nur eine Schraube stecken, da sonst Kurzschlüsse entstehen. Darauf wird am besten durch einen Anschlag aufmerksam gemacht. — Wenn man die Verbindung ein für allemal so vornimmt, daß die Verbindungsschraube der linken Ableitungsschiene unter der rechten sitzt, dann ist die linke Schiene stets mit dem Minus-, die rechte mit dem Pluspol der Stromquelle verbunden und man kann dann an den Anschlußklemmen der Plätze dauernd ein + und — Zeichen anbringen. — Für gewöhnlich ist die Batterie auf 28 Volt geschaltet und durch die flexiblen Kabel *k* die Verbindung in der aus der Skizze Nr. 1 ersichtlichen Weise mit den Querschienen hergestellt. Diese erhalten dann die in der Zeichnung links beigeschriebenen Voltzahlen. Verbindet man dauernd die Querschienen 0 und 14 oder 14 und 28 mit den Ableitungsschienen, so sitzt an den Arbeitsplätzen eine Spannung von 14 Volt. Zwecks gleichmäßiger Ausnutzung der Batterie ist dafür zu sorgen, daß den beiden Hälften der Teilbatterie möglichst gleiche Strommengen entnommen werden.

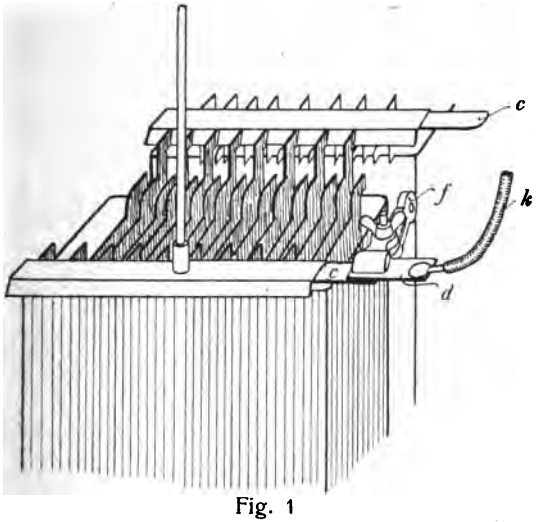


Fig. 1

Durch Verbindung der Querschienen 0 und 28 mit den Ableitungsschienen kann man auch 28 Volt ohne anderweite Schaltung an die

Arbeitsplätze bringen. Bei Bedarf von Spannungen > 28 bis 84 Volt muß dagegen die Batterie bei *S* auf 42 resp. 84 Volt geschaltet und zwischen zwei der flexiblen Kabel *k* eine entsprechende Zahl von Akkumulatoren genommen werden.

Die Schaltung auf 42 Volt ist für das Arbeiten mit dem elektrischen Ofen vorgesehen; sie erfolgt nur vorübergehend.

Die Querschienen 00 und 110 sollen die Möglichkeit gewähren, auch die Stadtspannung an die Arbeitsplätze zu bringen.

Von den Ableitungsschienen 1 bis 3 sind 3 Paar Leitungen aus Drähten, welche 40 Ampère dauernd vertragen, durch die Arbeitsräume geführt, und von diesen ist mit Drähten für 20 Ampère abwechselnd nach den Plätzen so abgezweigt, daß die Anschlußstellen

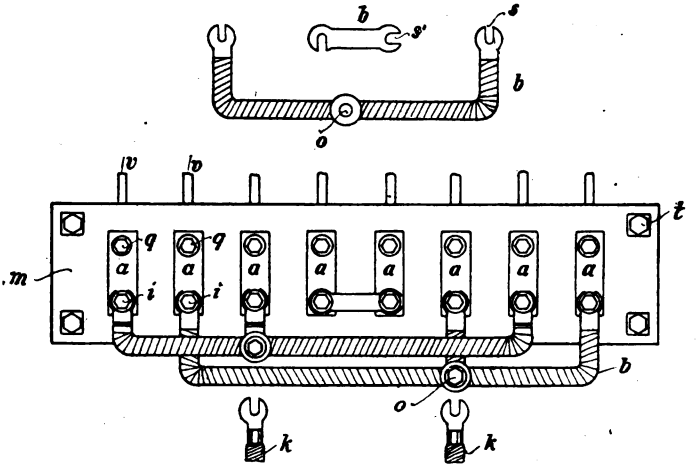


Fig. 2

an benachbarten Arbeitsplätzen nicht an der gleichen Leitung sitzen Die von der Ableitungsschiene 4 abgehende Leitung führt in den Vorlesungsraum. An der Decke der größeren Arbeitssäle befinden sich einige Steckkontakte, von denen aus man mit flexiblen Kabeln eine Reihe Plätze bedienen kann, an denen sich keine Anschlußstellen befinden.

Die Fig. 2 erläutert die Schaltvorrichtung der *Schaltungsskizze 1.*

Die Schaltknöpfe *i* sitzen etwa 12 cm voneinander entfernt in einer Horizontalen auf einer 3—4 cm dicken Tafel aus Marmor *m*, welche mit 4 starken Eisenstäben *t* an einer Wand derart befestigt ist, daß noch ein gehöriger Zwischenraum bleibt. Die Knöpfe *i* bestehen aus starken Eisenschrauben, welche durch entsprechende Löcher in der Marmorplatte und auf dieser liegende starke Kupferplatten *aa*

geführt sind. Durch jede der letzteren geht eine weitere Schraube *q*, welche auf der Rückseite mit den Enden der Akkumulatoren- resp. Stadtleitung *v* dauernd verbunden werden.

Die Verbindung der Schaltknöpfe *i* untereinander erfolgt je nach der erwünschten Spannung durch die flachen Bügel *b* aus $^1/_2$ cm starkem Kupfer. Sie werden einfach durch Muttern festgeschraubt und sind da, wo sie keinen Kontakt zu bewirken haben, mit Isolierband umwickelt (schraffiert gezeichnet). Da die Bügel keine Löcher, sondern Schlitze *s* besitzen, so braucht man, um eine Verbindung herzustellen, die Muttern niemals abzuschrauben, sondern nur zu lockern und die Bügel einzuschieben. Die für 28 und 42 Volt dienenden Bügel besitzen noch ein Schraubenloch *o*, um mit Schraube und Mutter ein Kabel *k* für Schmelzversuche anzuschließen. Dieses hat zu dem Ende einen ebenfalls mit einem Schlitzausschnitt versehenen Schuh. Fig. 2 stellt die Schaltung auf 42 Volt dar.

Die Sicherungen befinden sich an den mit × bezeichneten Stellen der *Schaltungsskizze 1.*

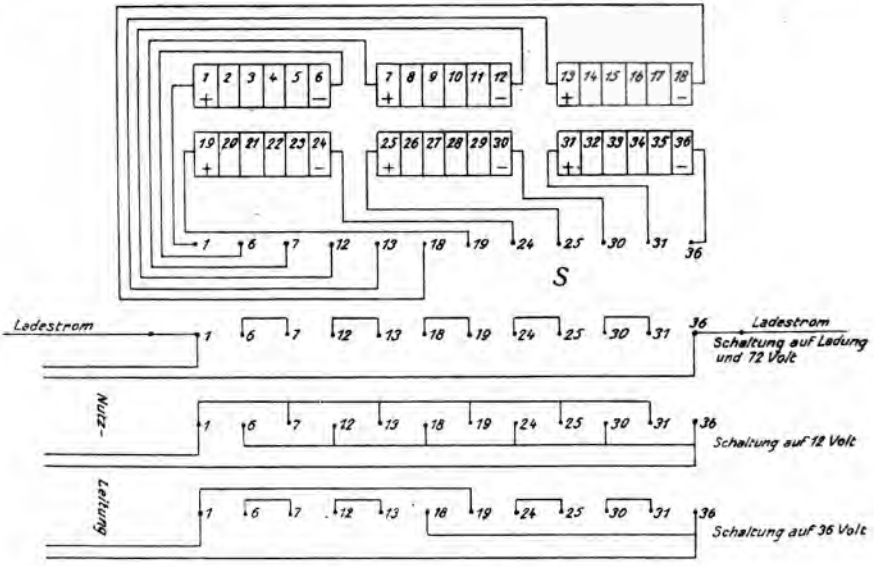
II. Schaltsystem bei 2 Batterien. (Einrichtung des Laboratoriums für Elektrochemie der Technischen Hochschule zu Dresden.)

Bei der beschriebenen Schaltvorrichtung *Skizze Nr. 1* mit nur einer Batterie ist es nicht zu vermeiden, daß bei der Ladung und bei Benutzung der Batterie zum Betrieb des elektrischen Ofens, wobei starke Ströme entnommen werden, die gewöhnliche Elektrolysierspannung an den Arbeitsplätzen schwankt. Dies läßt sich vermeiden, wenn 2 Batterien vorhanden sind. Für diesen Fall hat sich im Dresdner Laboratorium folgende Einrichtung bewährt:

Es ist eine große Batterie von 21 Kilowattstunden (36 Zellen, maximale Entladestromstärke 296 Ampère) und eine kleine von 4 Kilowattstunden (36 Zellen, maximale Entladestromstärke 56 Ampère) vorhanden. Jede Batterie ist mit einer Schaltungsvorrichtung versehen, wie sie in *Schaltungsskizze 2* schematisch dargestellt ist.

Die Batterie ist in 6 gleiche Teile geteilt, 1—6, 7—12, 13—18, 19—24, 25—30, 31—36; in diesen Teilbatterien sind die einzelnen Zellen hintereinander geschaltet. Die Enden der Teilbatterien sind mit Schaltknöpfen *S* durch starke Kupferschienen in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Weise verbunden. Die große Batterie ist für gewöhnlich auf 12 Volt geschaltet, die kleine auf 72. Von den Endschaltknöpfen einer jeden Batterie führt eine besondere Leitung mit Kabeln für 200 Ampère nach dem Laboratorium. Von diesem wird dann mittels

zwischengeschalteter Verteilungstafeln, auf denen sich auch die Sicherungen befinden, an die einzelnen Arbeitsplätze abgezweigt, derart, daß hier jederzeit 2 verschiedene Spannungen zur Verfügung stehen, deren Anschlußstellen entsprechend z. B. schwarz und rot markiert sind. An den Anschlußstellen, von denen im allgemeinen der Strom für Elektrolysen entnommen wird, werden stets 12 Volt aufrecht erhalten. Gewöhnlich werden diese von der großen Batterie geliefert. Nur wenn geladen wird, oder wenn die große Batterie zum Betrieb des elektrischen Ofens in Anspruch genommen wird, ist die kleine Batterie während dieser Zeit auf 12 Volt geschaltet, die Verbindung der großen Batterie mit der schwarzen Leitung unter-



Schaltungsskizze 2.

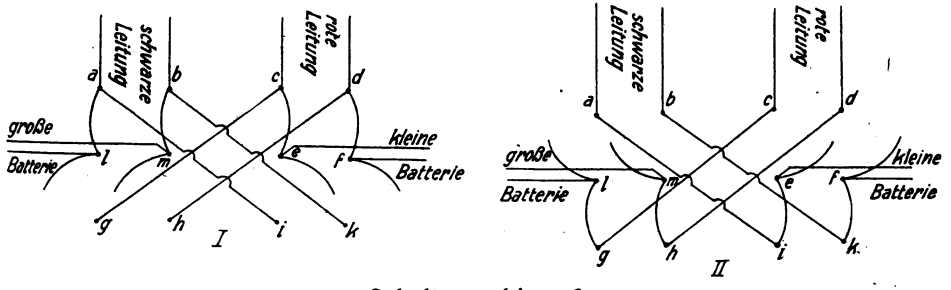
brochen und dafür die kleine an diese angeschlossen, während inzwischen die große Batterie auf die rote Leitung geführt wird.

Zu dem Ende ist folgende Schaltvorrichtung vorhanden, die in der *Schaltungsskizze 3* schematisch gezeichnet ist. Von den Knöpfen *a* und *b* geht die schwarze, von *c* und *d* die rote Leitung aus. *a* ist mit *i* und *b* mit *k*, *c* mit *g* und *d* mit *h* verbunden. An *l* und *m* liegt die große, an *e* und *f* die kleine Batterie. Ist durch einen Hebelschalter die Verbindung wie in *I* d. h. *a* mit *l*, *b* mit *m*, *c* mit *e* und *d* mit *f* verbunden, so fließt der Strom der großen Batterie in die schwarze, der der kleinen in die rote Leitung. Ist die Verbindung wie in *II* hergestellt, was in

einem Augenblick durch einen Handgriff geschehen kann, d. h. *l* mit *g*, *m* mit *h*, *e* mit *i* und *f* mit *k* verbunden, so findet das Umgekehrte statt.

Wie die Schaltung der großen Batterie auf 36 Volt für das Arbeiten mit dem elektrischen Ofen zu erfolgen hat, geht aus der *Schaltungsskizze 2* hervor. — Bei dieser Anordnung werden die einzelnen Zellen der Batterien durchaus gleichmäßig ausgenutzt. Man hat dauernd eine nicht schwankende Spannung von 12 Volt, und es können andere Spannungsbedürfnisse nebenher durch die kleine Batterie befriedigt werden. — Die jeweils erwünschte Verbindung der Knöpfe an der Schaltvorrichtung *S* kann in derselben Weise wie in Fig. 2 oder ähnlich erfolgen.

Eine Batterie von 25 Kilowattstunden und einer Leistung von 25 Kilowatt genügt vollständig zur Herstellung einer ganzen Reihe von Präparaten mit dem elektrischen Ofen. Für Versuche aber, welche über längere Zeit ausgeführt werden sollen, reicht sie nicht mehr aus, da sie nach bestimmter Zeit erschöpft ist. Für solche Fälle braucht man



Schaltungsskizze 3.

eine Dynamomaschine, die durch Stadtgleich- oder -wechselstrom, oder durch vorhandene mechanische Vorrichtungen getrieben wird, oder einen Transformator, der natürlich nur bei Verfügung über Wechselstrom zu betreiben ist. Letzterer muß eine Transformation auf 36 bis 42 Volt gestatten und der Primärstrom mit einer Leistung von 20—25 Kilowatt herangeführt sein. Die Regulierung erfolgt durch Drosselspule.

Als Maschine ist ein Generator mit Fremderregung zu empfehlen, bei dem die Nebenschlußdynamo mit 2 getrennten Wickelungen versehen ist, die durch Schaltmanipulationen entweder parallel oder hintereinander geschaltet werden können. Durch einen Nebenschlußregulator soll dann die Spannung in den Grenzen 10 bis 100 Volt beliebig eingestellt werden können. Außerdem soll durch Kommu-

tatoren die Entnahme von Gleich- oder Wechselstrom möglich sein. Wird eine solche Maschine durch Wechselstrom getrieben, so muß die Erregung durch Batteriestrom erfolgen, falls keine andere Gleichstromquelle zur Verfügung steht. Beabsichtigt man, sein Laboratorium für langandauernde Schmelzversuche einzurichten, so sollte man die Maschine nicht von zu kleiner Leistung nehmen, von etwa 40—50 Kilowatt, was natürlich nur dann angängig ist, wenn die vorhandenen mechanischen Vorrichtungen genügen, oder Stadtstrom von solcher Leistung bis ans Institut geführt werden kann. Selbstredend kann man mit dieser Maschine auch die Akkumulatorenbatterie laden.

Der Hauptvorteil, den der Besitz einer solchen Maschine mit sich bringt gegenüber allen anderen Einrichtungen — Akkumulatorenbatterie und Transformator —, liegt neben dem Ungebundensein an die Zeit vor allen Dingen darin, daß man bei Versuchen, welche die verschiedenartigsten Spannungen bedürfen, keinerlei Widerstand benötigt, da man mit dem Nebenschlußregulator die Spannung sehr fein regulieren kann.

Ein Laboratorium, welches über eine solche Maschine und eine der eben beschriebenen Akkumulatoreneinrichtungen verfügt, kann den weitestgehenden Anforderungen gerecht werden.

Bei dem großen Interesse, welches heute die im Hochspannungsbogen verlaufenden Reaktionen beanspruchen, ist schließlich noch ein Transformator für 2000 und 4000 Volt mit Regulierung durch Drosselspule zu empfehlen. Derselbe wird entweder mit obiger Maschine oder mit Stadtstrom betrieben und soll (primär) 2 bis 3 Kilowatt aufnehmen.

Die Arbeitsplätze für das Übungspraktikum sind mit Wasserzu- und -ableitung und mit Gaszufuhr zu versehen, sie müssen mit den üblichen chemischen Reagenzien ausgestattet und nicht zu klein sein. Denn der Aufbau der zu einem Versuch benötigten Apparate nimmt häufig viel Platz in Anspruch, und nebenher sind noch chemische Untersuchungen auszuführen. Die Einrichtung, wie man sie in physikalischen und elektrotechnischen Laboratorien trifft, daß nämlich der Praktikant überhaupt keinen bestimmten Arbeitsplatz zugewiesen bekommt, vielmehr die einzelnen Übungsaufgaben an besonders dazu bestimmten Tischen ausgeführt werden, empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, weil bei dem hier in Aussicht genommenen Übungspraktikum jeder Praktikant ein reichliches Inventar zugewiesen bekommt, was eben durch die zahlreichen mit den physikalischen in Verbindung gebrachten chemischen Untersuchungen bedingt ist. Nichtsdestoweniger ist es angezeigt, einzelne Plätze für gewisse Aufgaben zu reservieren. Die Versuche mit

dem elektrischen Ofen und die Bestimmung der Leitfähigkeit sind in besonderen Räumen auszuführen.

Es sollte nicht vergessen werden, wenigstens in einem Abzug einen Stromanschluß anzubringen. Wenn man in einem solchen zu arbeiten gezwungen ist, wird man nicht gern die Meßinstrumente in demselben unterbringen, da diese beispielsweise durch Chlor leiden. Sehr praktisch ist es deshalb, wenn sich nicht außerhalb der Verglasung am Abzug eine hinreichend große Arbeitsplatte befindet, im Besitze eines fahrbaren Tisches zu sein, auf dem außerhalb die Instrumente Aufstellung finden.

B. WICHTIGE GEBRAUCHSGEGENSTÄNDE.

Einzelne Akkumulatoren und tragbare Batterien.

Neben der Institutsbatterie müssen noch einzelne Akkumulatoren und einige tragbare Batterien z. B. zu 4 Zellen mit einer Kapazität von etwa 20 Ampèrestunden vorhanden sein, welche für Analysen, Messungen elektromotorischer Kräfte usw. und für solche Fälle Verwendung finden, bei denen ein Erdschluß möglichst vermieden werden soll.

Leitungsdrähte.

Als Leitungsdrähte für die Fortleitung des Stromes von den Anschlußstellen der Arbeitsplätze nach den Versuchsapparaten wählt man für Ströme bis zu 5 Ampère einfache umsponnene und gewachste Kupferdrähte (Klingeldraht, 0,7 bis 1 mm Durchmesser). Für stärkere Ströme bis zu 20 Ampère dagegen empfiehlt es sich nicht, einzelne entsprechend stärkere Drähte zu nehmen, sondern mehrere dünnere miteinander zu verflechten, da sie dann leichter biegsam sind. Über Kabel für elektrische Schmelzversuche s. S. 6 u. 214.

Klemmschrauben.

Zur Verbindung von Leitungsdrähten untereinander oder mit den Elektroden einer Versuchszelle dienen Klemmschrauben. Es genügt, die in der Fig. 3 gezeichneten Typen vorrätig zu halten, denen wir folgende Bezeichnungen geben:

a) Doppelklemme,
b) Schlitzklemme,
c) Schraubenklemme,
d) Bügel- oder Kohlenklemme.

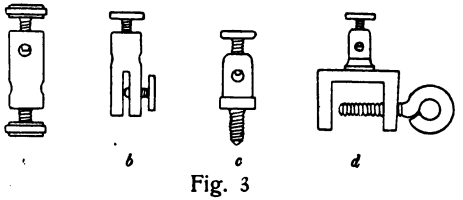


Fig. 3

Beim Einkauf von Klemmschrauben ist darauf zu achten, daß der Durchmesser des Loches, in welches der Draht gesteckt wird, nicht

wesentlich größer ist, als der Durchmesser des Schraubenkerns. Das dem Schraubenkopf gegenüberliegende Ende des Schraubenkerns soll nicht scharfkantig oder zugespitzt, sondern so abgerundet sein, daß es beim vollständigen Eindrehen der Schraube an der dem Schraubenkopf gegenüberliegenden Seite des Drahtloches anliegt.

Stromschlüssel.

Die Ein- oder Ausschaltung des Stromes erfolgt in der Regel einfach durch Einstecken oder Herausziehen eines Zuleitungsdrahtes an einer durch eine Klemmschraube bewirkten Verbindungsstelle des Stromkreises. Sollte sich für bestimmte Fälle ein besonderer Stromschlüssel als nötig erweisen, so fertigt man einen solchen etwa nach Art der Fig. 4: Auf einem quadratischen (6 cm Seitenlänge) Hlz-o klotz *k* (1 cm dick) werden durch zwei Schraubenklemmen (Fig. 3 *c*) 2 (0,2 cm dick, 2 cm breit, 2 cm lang) Messingplättchen *m* mit halbkreisförmigen Ausschnitten derart befestigt, daß letztere sich gegenüberstehen, ohne daß jene sich berühren. Schaltet man den Apparat vermittels in die Klemmschrauben gesteckter Drähte in einen Stromkreis, so kann durch einen passenden sich nach unten konisch verjüngenden Messingstöpsel *s*, den man in die Kreisöffnung der Plättchen steckt, der Stromkreis geschlossen werden. Noch einfachere Stromschlüssel lassen sich nach Art der im folgenden zu beschreibenden Stromwender konstruieren.

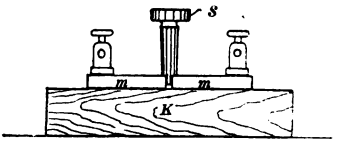


Fig. 4

Elektrolytischer Stromschlüssel s. Seite 19 Fig. 9.

Stromwender, Schaltbretter und Wippen

stellt man sich in der Weise her, daß man in einen flachen Holzklotz in gleicher Entfernung voneinander einige Gruben bohrt und mit Quecksilber füllt. Neben jeder Grube ist in dem Klotz eine Schraubenklemme (Fig. 3 *c*) befestigt und von dieser ausgehend ein stärkerer Kupferdraht in das Quecksilber geführt. Durch zweimal rechtwinklig gebogene starke Kupferdrähte können die Quecksilbernäpfe in gewünschter Weise miteinander verbunden werden.

Elektroden.

Als Elektroden dienen Bleche, Drähte, Drahtnetze, Stäbe usw. aus verschiedenem Material. In den Fällen, wo die Elektroden als Bleche oder Drahtnetze zur Verwendung kommen, bedürfen sie einer

Zuleitung. Dieselbe wird bei Platinelektroden stets durch einen angeschweißten Platindraht bewerkstelligt. Dies geschieht bei einem Blech in folgender Weise. Man legt dasselbe auf einen möglichst ebenen Ziegelstein und richtet auf die Stelle, an welche der Draht befestigt werden soll, schräg von oben die Spitze der Gebläseflamme. Ist das Platin weißglühend, so legt man mit der linken Hand den am Ende knieförmig umgebogenen Platindraht an die gewünschte Stelle (s. Fig. 5 *a*), während man in der rechten einen Hammer mit schmaler und glatter Schlagfläche bereit hält. Ist auch der Draht weißglühend, so führt man mit dem Hammer einen kurzen, kräftigen Schlag auf denselben aus, wobei das Verschweißen erfolgt. Platinblechelektroden sollte man ungeachtet des höheren Preises nicht unter 0,1 mm dick nehmen, da sie anderenfalls sich schwer in eine bestimmte Lage bringen lassen und leicht an der Anschweißstelle reißen. Auch die Zuleitungsdrähte dürfen nicht zu dünn sein (nicht unter 0,5 mm), denn sonst brechen sie nach kurzem Gebrauch beim Anziehen der Klemmschrauben ab.

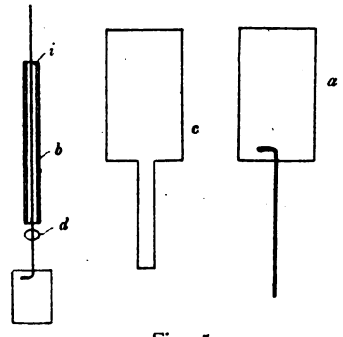


Fig. 5

Bleche aus anderem Material versieht man dadurch mit einer Zuleitung, daß man aus einem größeren Stück Blech die Elektrode gewünschter Größe unter Belassung einer Lasche herausschneidet (Fig. 5 *c*). In Drahtnetze flicht man den als Zuleitung dienenden Draht ein (S. 203 Fig. 64 und S. 155 Fig. 52). Über die Herrichtung von Kohlenelektroden s. z. B. S. 155 Fig. 52.

In allen Fällen, wo die Elektroden in einem Raum untergebracht werden sollen, der gasdicht gegen die Umgebung abschließt, bekommen die Zuleitungen am besten noch eine gasdichte Umkleidung mit einem Glasrohr, vermöge dessen sie durch einen Stopfen geführt und in gewünschter Lage gehalten werden. Besteht die Zuleitung aus einem Platindraht, dann verfährt man in der Regel so, daß man ihn in das Glasrohr **einschmilzt.**

Man hält den Draht an der Stelle, wo er eingeschmolzen werden soll, in die Gebläseflamme und schmilzt dort unter beständigem Drehen eine Perle (Fig. 5 d) von Einschmelzglas auf von der Dicke des inneren Durchmessers der Glasröhre. Nachdem letztere *b* am Einschmelzende bis zum Erweichen angewärmt ist, schiebt man sie über das Drahtende bis an die Perle heran. Nunmehr schmilzt man mit einer

kleinen Stichflamme Perle und Glasrohrrand zusammen, indem man zweckmäßig nach Entfernen aus der Flamme bei *i* ein wenig einbläst, um ein Zusammenfallen der Glasröhre zu verhindern. Es muß verhütet werden, daß der Draht mit dem Rohr verschmilzt. Sieht die Glasmasse an der Schmelzstelle homogen aus, so wird noch eine Weile gelinde erwärmt und langsam erkalten gelassen.

Soll an Platin gespart werden, so schweißt man nur einen kurzen Platindraht an die Elektrode und gießt in dem Falle, daß der Draht in ein Glasrohr eingeschmolzen wurde, in dieses etwas Quecksilber, in welches ein Ende des Leitungsdrahtes gesteckt wird. Dies empfiehlt sich auch im Hinblick darauf, daß bei stärkeren Strömen nicht die Einschmelzstelle zu stark erwärmt wird. Fällt das Einschmelzen in ein Glasrohr fort, so kann man an den Platindraht in folgender Weise einen Kupferdraht anschmelzen. Die beiden zu vereinigenden Enden der Drähte werden in einer Gebläseflamme erhitzt, indem man sie möglichst nahe aneinander bringt. Sobald das Kupfer anfängt zu schmelzen, bringt man die Drahtenden in Berührung und darauf schnell aus der Flamme. — Drähte aus anderen Metallen wie Platin oder Laschen lassen sich nicht in Glas einschmelzen. Sie werden am besten in Glasröhren einzementiert. Man befestigt zu dem Ende an dem Draht oder Streifen eine Siegellackperle und schiebt, wie oben, die Glasröhre an diese noch weiche heran. Danach füllt man die Röhre mit dünnem Zementbrei, läßt erhärten und entfernt den Siegellack. Oder man läßt vor dem Eingießen des Zementbreies das Rohr am unteren Ende in der Flamme soweit zusammenfallen, daß die Zuleitung noch eben hindurchgeht, bzw. bei Laschenzuleitung drückt man es nach dem Erweichen mit einer Drahtzange zusammen.

Platinieren.

Um Platinelektroden mit äußerst fein verteiltem Platin zu überziehen, sie zu platinieren, wie man sagt, verfährt man folgendermaßen: Es werden 3 g kristallisierte Platinchlorwasserstoffsäure (käuflich als Platinchlorid) und 0,02 g Bleiazetat in 100 ccm Wasser gelöst. Es ist immer von Vorteil, wenn 2 Elektroden gleichzeitig zu platinieren sind. Man stellt diese in der Platinierungsflüssigkeit planparallel einander gegenüber und sendet einen Strom solcher Stärke hindurch, daß eben eine schwache Gasentwickelung an den Elektroden sichtbar wird. Der Strom wird mehrmals kommutiert, so daß jede der Elektroden eine annähernd gleiche Zeit als Kathode fungiert. Frisch zu platinierende glatte Platinbleche werden zuvor mit feinem Seesand abgerieben,

gewaschen und geglüht. Sie bedürfen einer Platinierungszeit von etwa 10 Minuten, bereits platinierte zur Auffrischung nur 1 bis 2 Min. Sollen die Elektroden auf beiden Seiten gleichmäßig mit Platinschwarz bedeckt werden, so muß man selbstverständlich eine Zeitlang die einen, eine Zeitlang die anderen Seiten einander gegenüberstellen.

Wenn, wie in manchen Leitfähigkeitsgefäßen, die Elektroden mit ihren Flächen horizontal gelagert sind, dann muß während der Platinierung geschüttelt werden, damit sich unter der oberen Elektrode keine Gasblasen festsetzen und an den betreffenden Stellen eine Abscheidung des Platins verhindern können.

Nach dem Platinieren haben die Elektroden ein tiefschwarzes samtartiges Aussehen. Glüht man sie, so werden sie grau und heißen dann grau platiniert.

Für die Zwecke der Elektroanalyse werden vielfach besondere sog. Winklersche Netzelektroden verwendet, welche man zweckmäßig fertig bezieht (S. 111 u. 119).

Wenn man die Elektroden nicht vermittels eines, ein Gefäß verschließenden Stopfens in erwünschter Lage halten kann, so bedarf es besonderer

Stative.

Sind die Zuleitungen zu den Elektroden in Glasröhren befestigt, so können sie durch ein gewöhnliches Laboratoriumsstativ mit Muffe und Klemme gefaßt werden. Anderenfalls eignet sich dazu irgendeiner der verschiedenen käuflichen besonders für die Zwecke der Elektroanalyse gefertigten Halter. Sehr wohlfeile und dabei praktische Stative kann sich jeder leicht selbst in folgender Weise herstellen:

In einem entsprechend großen Lehmklumpen wird eine Höhlung von der Gestalt des umgekehrten Stativfußes *f* Fig. 6 ausgearbeitet (5 cm tief, größter Durchmesser 7 cm). Die Form legt man nach dem Trocknen so, daß ihre Öffnung nach oben kommt, steckt durch ein Loch von unten bis in die Mitte der Höhlung einen 5 mm dicken, 20 cm langen Kupferstab, den man an dem hineinragenden Ende mit einigen Kerben versehen hat und gießt nach Dichtung des Loches mit Blei aus. Ist letzteres erstarrt und erkaltet, so schiebt man das fertige Stativ nach oben hinaus, schleift den Fuß eben und benutzt die Form von neuem.

Solche Stative zeigen außer dem Vorteil der Billigkeit noch den, daß sie mit ihrem Fuß nur wenig Platz beanspruchen, und daß sie einer vielseitigen Benutzung fähig sind. Ist es notwendig, sie zu isolieren, so klebt man unter den Fuß eine Scheibe dicken gummierten Stoffes

Über den Stab *s* schiebt man eine Doppelklemme, welche 2 senkrecht zueinander gebohrte Löcher besitzt. Durch die zweite, freibleibende Bohrung wird ein etwas dünnerer (3 mm) Kupferstab s_1 gesteckt, an dem dann mit Hilfe einer gleichen Doppelklemme eine Elektrode mit Drahtzuleitung *a*, mittels einer Schlitzenklemme eine Elektrode mit Laschenzuführung *b* befestigt werden kann. Über den Stab *s* lassen sich für den Anschluß von Leitungsdrähten natürlich leicht weitere Klemmen schieben. Benötigt man zur Elektrolyse eine Platinschale, so nimmt man zwei Stative mit je einem in gleicher Höhe angebrachten ? -förmig gebogenen Horizontalkupferstab und hakt sie zu einer Kreisschleife zusammen, in welche die Schale gesetzt wird. Wenn man in den Fuß *f* ein Loch bohrt und in diesen statt des Kupferdrahtes einen Stab von Glas, Hartgummi, Galalith oder dergl. einschraubt oder mit Siegellack einkittet, so erhält man ein Stativ, welches beide Elektroden voneinander isoliert vermittels zweier über *s* geschobener Doppelklemmen tragen kann. Die Stromzuleitung zu den Elektroden erfolgt dann durch eine zweite über s_1 geschobene Doppelklemme. Bei Verwendung von Glas muß man an der Stelle, wo die Doppelklemme sitzen soll, eine kurze Kupferblechhülse über den Stab schieben, da sonst beim Anziehen der Schraube das Glas absplittert.

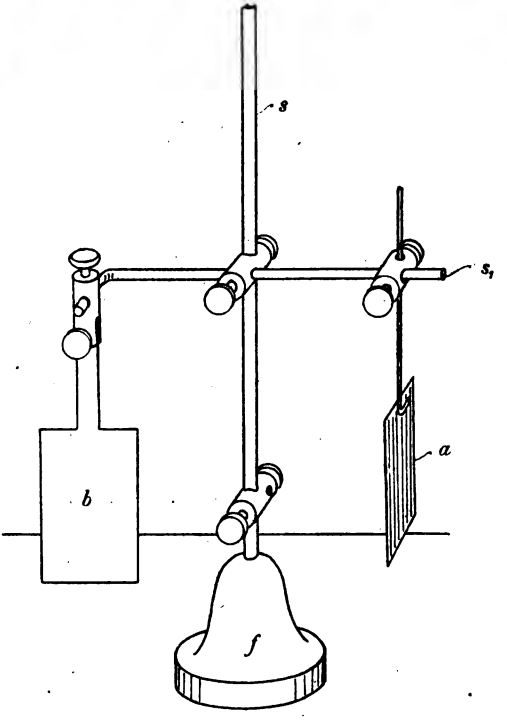


Fig. 6

Messung der Stromstärke.

Zur Messung der Stromstärke dienen Ampèremeter. Bei deren Bezug ist vor allen Dingen auf eine gute Dämpfung Wert zu legen. Sonst sind die verschiedenen Typen der bekannten leistungsfähigen Firmen gleich gut zu verwenden. Für die meisten Übungsaufgaben

bedarf es keiner Präzisionsinstrumente, doch sollte wenigstens ein Präzisionsampèremeter vorhanden sein, schon um die gewöhnlichen Ampèremeter zu kontrollieren (S. 27). Sehr zweckmäßig ist es, wenn dieses auf Ablesung von Ampère und Volt eingerichtet ist und durch Einbau verschiedener Nebenschlüsse mehrere Meßbereiche besitzt. beispielsweise: Ablesung maximal 150 Teilstriche

1 Teilstrich 0.02 Volt	1 Teilstrich 0.001 Ampère
1 „ 0.1 „	1 „ 0.01 „
1 „ 1.0 „	1 „ 0.1 „

Die gewöhnlichen Ampèremeter sollen nicht zu groß, transportabel und zum Aufstellen eingerichtet sein. Für die Elektrolyse genügen folgende Meßbereiche:

0 bis 1 Ampère,
1 „ 10 „ gleichmäßige Teilung über die ganze Skala,
0.2 „ 1 „
0.5 „ 5 „
1 „ 5 „
2 „ 20 „ } in gewöhnlicher Teilung

Zur Bestimmung der Zersetzungsspannung wird ein Galvanometer gebraucht, welches Ströme geringer Intensität in willkürlichen Einheiten angibt. Als sehr zweckmäßig erweist sich ein **Dosengalvanometer** von Keiser und Schmidt.

Messung der Klemmspannung.

Zur Messung der Klemmspannung dienen gewöhnliche Voltmeter. Auch hier sind die verschiedenen Typen gleichwertig, sofern sie gute Dämpfung und einen nicht zu kleinen inneren Widerstand besitzen; auch sie sollen nicht zu groß, transportabel und aufstellbar sein Bezüglich Präzisionsinstrumente gilt das bei den Ampèremetern Gesagte. Wir bedürfen für Elektrolyse Voltmeter mit folgenden Meßbereichen:

0 bis 3 Volt in 0,01 Volt geteilt
0 „ 5 „ } in gewöhnlicher Teilung
2 „ 10 „

Elektromotorische Kräfte

bestimmen wir nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode. Als Bezugsgröße dient am besten das **Cadmiumnormalelement,** weil bei ihm die Änderung der EMK mit der Temperatur für unsere Zwecke zu vernachlässigen ist. Seine Herstellung sei an Hand der Fig. 7 beschrieben. Auf ein Holzbrett *a* wird ein größerer Kork-

stopfen *k* geschraubt, der so ausgefeilt ist, daß das H-förmige Glasgefäß *d* daraufgeschoben und festgehalten wird. In die beiden Schenkel von *d* sind unten Platindrähte von 0,3 mm Dicke eingeschmolzen, deren äußere Enden durch die Schraubenklemmen *s* mit daruntergeschobener kleiner geschlitzter Messingscheibe auf das Brett geschraubt und dadurch mit ihnen verbunden sind. Links bei *h* füllt man reines trockenes Quecksilber, rechts bei *i* eine durch Zusammenschmelzen von 1 Gew.-Tl. Cadmium und 9 Gew.-Tl. Quecksilber hergestellte Legierung vermittels einer Papierdüte flüssig ein, 1 cm hoch. Nun werden 25 g kristallisiertes Cadmiumsulfat ($CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$) und 20 g Wasser verrieben, wobei eine gesättigte Lösung entsteht. Von den sich absetzenden feuchten Kristallen bringt man eine Schicht von $^1/_2$ cm Höhe rechts auf das Amalgam (*g*); links auf das Quecksilber trägt man eine Paste auf, die man durch Verreiben von Merkurosulfat mit wenig Quecksilber (um vorhandenes Merkurisalz zu reduzieren) und etwas der gesättigten Cadmiumsulfatlösung erhalten hat (*f*). Dann füllt man das Gefäß bis etwas über das Querrohr mit der gesättigten Cadmiumsulfatlösung und Cadmiumsulfatkristallen *m*. Schließlich vergießt man beide Schenkel mit Paraffin *p*, setzt je einen schmalen Korkstopfen *st* auf und verschließt mit Siegellack *v*. Man sorge dafür, daß wenigstens in einem Schenkel unter dem Paraffin ein Luftbläschen *l* verbleibt, um ein Zerspringen des Gefäßes bei Temperatursteigerung zu vermeiden. Die EMK dieses Normalelementes ist $1{,}0183 + 0{,}00004\ (20^0 - t^0)$ Volt.

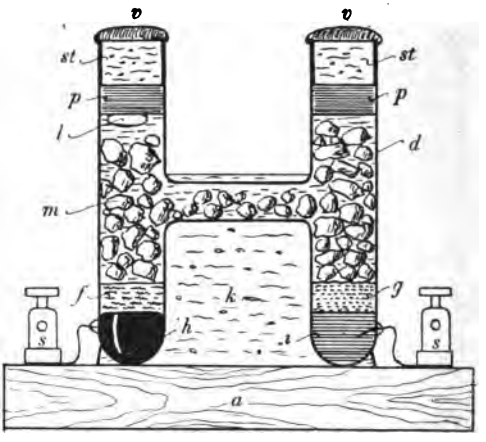


Fig. 7

Über den Zweck des besonderen Aufbaues des Normalelementes, sowie der im Folgenden zu beschreibenden Normalelektrode s. S. 76.

Messung von Einzelpotentialen.

Bei der Messung von Einzelpotentialen benutzen wir als Bezugswert die **Calomelnormalelektrode** Fig. 8 (s. hierzu S. 78). Ein weithalsiges Fläschchen *a* (4 cm Durchmesser, 7 cm Höhe) wird $^1/_2$ cm

hoch mit Quecksilber beschickt. Darauf kommt eine dünne Schicht Calomel, das man behufs Reduktion etwa vorhandener Merkurisalze mit etwas Quecksilber unter Anfeuchten mit einer mit Hg_2Cl_2 geschüttelten n-KCl-lösung zu einer Paste verrieben hat. Hiervon nehme man nicht zu viel, da sonst leicht bei Bewegung mit der Zeit das Bodenquecksilber derart durch die Paste verteilt wird, daß nichts mehr davon übrig bleibt, worin die Zuleitung eintauchen kann. Das Fläschchen ist verschlossen mit dem zweimal durchbohrten Stopfen *k*, durch den ein Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht führt. In dieses gibt man etwas Quecksilber und als Stromzuleitung den Kupferdraht *z*. Das ebenfalls durch den Stopfen geführte weite Glasrohr *i* nimmt einen Schenkel des elektrolytischen Stromschlüssels auf und wird bei Nichtgebrauch der Elektrode durch ein Pfröpfchen verschlossen.

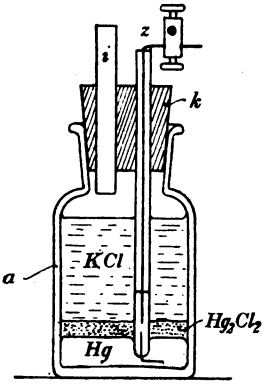


Fig. 8

Zur Herstellung der Flüssigkeitsverbindung zwischen der eben beschriebenen Normalelektrode und irgendeiner anderen Elektrode dient ein

elektrolytischer Stromschlüssel

(oder Heber), den man wie folgt herstellt (Fig. 9). Zwei T-Rohre aus Glas *a*, a_1 werden am Ende ihrer langen Schenkel mit Fließpapier fest verstopft. Man tränkt ein wenig Filtrierpapier mit der Lösung, mit der das U-Rohr gefüllt werden soll und formt durch Rollen zwischen den Fingern kleine Pfröpfchen. Nun stellt man die T-Rohre mit dem langen Schenkel fest auf eine ebene Tischplatte, so daß dessen Öffnung dadurch verschlossen wird, und führt von der entgegengesetzten Seite nacheinander mehrere Pfröpfchen ein, die man jedesmal mit einer breiten Stricknadel möglichst feststampft, bis der Schenkel etwa $^1/_2$ cm hoch damit erfüllt ist (i, i_1). Danach verbindet man beide Querschenkel mit einem Stückchen Gummischlauch *c* und füllt das so entstandene H-Rohr bis etwas über dieselben mit dem Elektrolyten mit Hilfe eines Kapillartrichters. Schließlich wird über die noch offenen Enden der längere Gummischlauch *b* geschoben. Vorausgesetzt, daß das Filtrierpapier recht fest eingestampft wurde, hält dieser Stromschlüssel seinen Inhalt wochen-

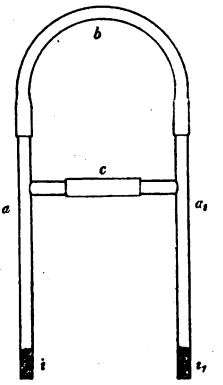


Fig. 9

lang; eine Diffusion durch denselben fällt außer Betracht, sein Widerstand läßt sich in mäßigen Grenzen halten.

Messung der Strommenge.

Zur Messung der Strommenge dienen Coulometer und Ampèrestundenzähler. — Zur Anfertigung eines **Silbercoulometers** wird ein Holzklotz (Fig. 10) *h* (10 cm lang, 6 cm breit, 1 $^1/_2$ cm dick) mit 2 Löchern (7,5 mm weit) versehen. In dieselben wird je ein Stückchen Siegellack gegeben und nun je ein 7 mm dicker angewärmter Glasstab *f*, *f* (17 cm lang) gesteckt und bis zum Erkalten in senkrechter Lage gehalten. Ein Querholz *b* (10 cm lang, 1,2 cm breit, 0,6 cm dick) wird von 2 Löchern durchsetzt, welche dieselbe Entfernung voneinander besitzen wie die Glasstäbe und etwas weiter als diese dick sind. Das Querholz wird über die Stäbe geschoben und kann leicht herauf- und herunterbewegt und vermöge des Gummibandes *e* in einer bestimmten Höhe gehalten werden. Durch ein weiteres durch die Mitte des Querholzes gebohrtes Loch wird ein Feinsilberstab von 5 mm Dicke gesteckt und mit Hilfe einer von der Seite in das Querholz eingeführten und angezogenen Schraube festgestellt. Über das nach oben hinausragende Ende des Silberstabes schiebt man behufs Stromzuleitung eine Doppelklemme oder man stellt den Silberstab durch eine durch das Querholz *b* gedrehte Schraubenklemme (S. 11 Fig. 3 *c*), die gleichzeitig als Stromzuführung dient, fest. Auf den Klotz *h* ist ein quadratisches Stück Platinfolie *p* (5 cm Seitenlänge) geklebt, auf welches ein Platintiegel zu stehen kommt. Die Stromzuleitung erfolgt hier durch eine bei *d* angebrachte Schraubenklemme.

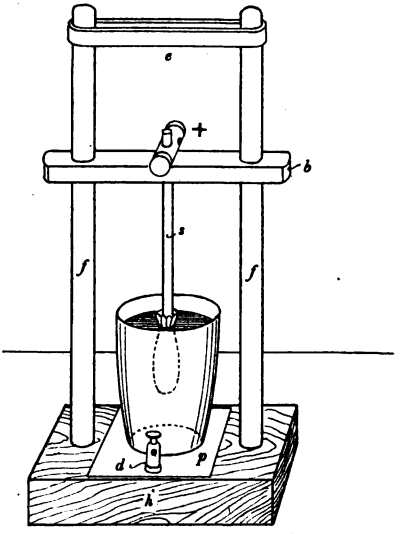


Fig. 10

Der Tiegel wird zu $^2/_3$ mit einer 10prozentigen neutralen Silbernitratlösung gefüllt und bei Benutzung der Silberstab soweit in diese eingeschoben, daß sein unteres Ende 1 cm vom Tiegelboden absteht. Man tauche die Silberanode nicht zu tief in den Platintiegel ein, da es sonst vorkommen kann, daß ein Silberkristall von dem

Boden des Tiegels nach der Anode hinüberwächst und metallischen Kurzschluß hervorruft. Auch ist anzuraten, den Platintiegel vor Benutzung mit etwas Seesand aufzurauhen, damit der Silberniederschlag besser haftet. Damit keine Teilchen von dem Stab in den Tiegel fallen, wird ersterer an seinem eintauchenden Ende mit einem Läppchen aus unbeschwerter Seide oder mit Filtrierpapier umwickelt. Der Tiegel dient als Kathode; auf ihm scheidet sich beim Stromdurchgang Silber ab, welches nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol und nach dem Trocknen bei 160° C gewogen wird. Trocknen durch Glühen über freier Flamme würde dazu führen, daß sich das Platin mit dem Silber legiert.

Beim Waschen richte man den aus der Spritzflasche kommenden Strahl gegen den oberen, von Silber freien Rand des Tiegels, damit keine Silberkriställchen mechanisch abgelöst werden. Zur Vorsicht werden Silberlösung und Waschflüssigkeiten durch ein kleines Papierfilter gegossen, wodurch mitgenommene Metallflitter zurückgehalten und zur Wägung gebracht werden können.

96494 Coulomb = 1 F = 26,8 Amperestunden = 107,88 g Ag.

Das Silbercoulometer ist das genaueste Coulometer und wird nur für schwache Ströme und kleine Strommengen benutzt.

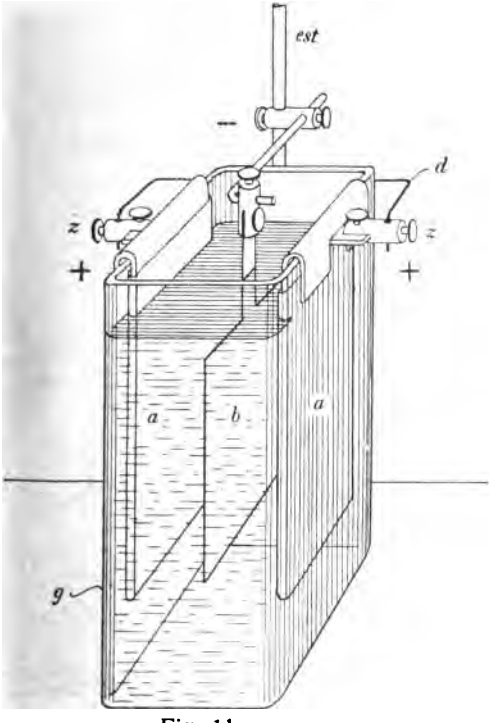


Fig. 11

Zur Herstellung eines **Kupfercoulometers** benötigt man ein nicht zu kleines Akkumulatorenglas *g* Fig. 11, damit man es auch für stärkere Ströme benutzen kann. Ein Gefäß von 17 cm Höhe, 13 cm Länge und 7 cm Breite wird für die meisten Fälle genügen. Aus starkem Kupferblech (2mm) schneidet man 2 Stücke heraus, die etwas schmäler sind als die Breitseiten des Gefäßes, aber etwas länger als diese. Man biegt sie an ihren Enden derart um, daß sie bequem über den Gefäßrand gehängt werden können *a*, *a*. Diese als Anoden

dienenden Bleche werden bis etwa über das Niveau der Elektrolyten in Pergamentpapier eingehüllt, um den Anodenschlamm zurückzuhalten. An den senkrecht zur Breitseite des Gefäßes aufgebogenen Laschen werden Schlitzklemmen *z z* (Fig. 3 *b* S. 11) befestigt und diese durch einen um das Gefäß herumreichenden nicht umsponnenen Kupferdraht *d* miteinander verbunden. Eine über diesen geschobene Doppelklemme (Fig. 3 *a* S. 11) vermittelt die Stromzufuhr.

Als Elektrolyt dient folgende Lösung:

125 g $CuSO_4.5H_2O$
50 g conc. H_2SO_4 } mit Wasser zu einem Liter gelöst
50 g Alkohol

Der Zusatz des Alkohols wird nur bei genaueren Bestimmungen gemacht

Die als Anoden dienenden Bleche müssen mit ihrer ganzen Breite, dürfen also nicht nur mit einer Lasche — wie die Kathode *b* — in die Lösung tauchen, da diese mit der Zeit durchgefressen würde; denn an der Berührungsstelle Luft/Lösung findet ein bevorzugtes Inlösunggehen des Metalls statt.

Die Kathode *b* wird aus dünnem Kupferblech (0,3 mm) geschnitten, an der Lasche mit einer Schlitzklemme gefaßt und mit Hilfe des Stativs *est* planparallel zwischen die Anoden in die Lösung gehängt. Die Lasche soll hier schmal sein und in den Elektrolyten eintauchen. Denn an der Berührungsstelle Luft/Lösung findet eine rein chemische Lösung des Metalls statt, und diese wird deshalb möglichst klein gemacht.

Man kann auch das Glasgefäß mit einem gut sitzenden, nicht zu dünnen Holzdeckel schließen. Führt man dann die Kathode mit der Lasche durch einen in der Mitte des Deckels angebrachten schmalen Schlitz, so wird sie so und durch eine außen an die Lasche geschraubte Schlitzklemme (S. 11 Fig. 3 *b*) leicht in der gewünschten Lage gehalten.

Die Größe der Kathode richtet sich nach der Stromstärke derart, daß sich die Stromdichte zwischen den Werten 0.02 bis 0.01 Ampère/qcm bewegt. Beobachtet man diese Größenverhältnisse nicht, so wird bei zu hoher kathodischer Stromdichte das Kupfer in nicht festhaftender Form abgeschieden, während bei zu kleiner nicht der gesamte Strom dazu verwendet wird, um das Cuprisalz (Cupriion) zu Kupfer zu reduzieren; vielmehr werden dann in nicht zu vernachlässigendem Umfange Cupriionen zu Cuproionen reduziert und infolgedessen wird zu wenig Kupfer gefunden.

Bei Benutzung des Kupfercoulometers scheidet sich das Metall so fest haftend auf der Kathode ab, daß diese nach dem Waschen mit

Wasser mit einem Tuche getrocknet und danach gewogen werden kann. Damit dieses zutrifft, muß freilich während des Stromflusses gerührt werden, was am zweckmäßigsten mit Hilfe eines Mylius-Frommschen Rührwerks geschieht (S. 38).

96494 Coulomb = 1 F = 26,8 Amperestunden = 31,785 g Cu.

Gascoulometer werden bei unseren Aufgaben nur für einen ganz bestimmten Zweck benutzt, nämlich um die aus ihnen entwickelten Gase dem Volumen und ev. der Zusammensetzung nach mit denjenigen zu vergleichen, welche in der gleichen Zeit aus einem elektrolytischen Trog entweichen. Sie kommen in zweierlei Form zur Anwendung, je nachdem man das Wasserstoff-Sauerstoffgemisch, das Knallgas, oder nur eines dieser beiden Gase aufzufangen begehrt.

Ein **Knallgascoulometer** ist in Fig. 12 gezeichnet. Das weite Batterieglas *g* (400—500 ccm fassend) ist mit einem Gummistopfen *k* verschlossen, welcher mit 3 Bohrungen versehen ist. Durch die beiden auf einem Durchmesser befindlichen sind die in Glasrohre einzementierten (S. 14) Zuleitungslaschen der beiden Nickelbleche *a*, *b* geführt, von denen das eine als Anode, das andere als Kathode dient, durch die dritte das Gasentbindungsrohr *i*. Gefüllt wird mit 15prozentiger, chloridfreier Natronlauge, die bis über die Glasrohre reichen soll. Durch den Gebrauch des Coulometers nimmt infolge der Wasserzersetzung das Volumen der Lösung ab und man sorge durch Nachfüllen von Wasser dafür, daß der dem Knallgas zur Verfügung stehende Raum sich nicht über die Bleche erstreckt; denn es ist dann vorgekommen, daß das Gas offenbar durch eine katalytische Wirkung des Nickels explodiert ist.

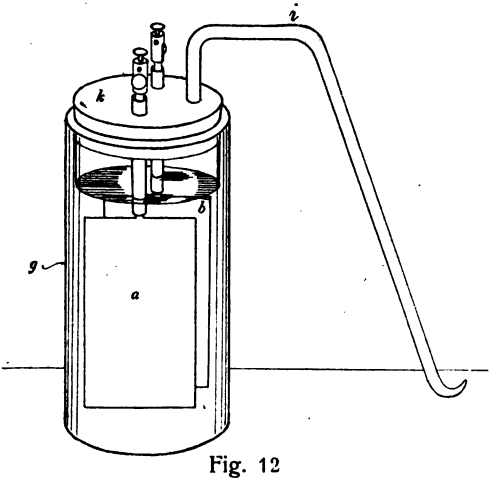


Fig. 12

Bei Füllung mit frischer Lauge macht sich regelmäßig ein starkes Schäumen bemerkbar, wodurch bewirkt wird, daß Flüssigkeit durch das Gasentbindungsrohr mitgenommen wird. Da dann ein dieser entsprechendes Gasvolumen weniger entweicht, so ist es ratsam, vor der Benutzung zu Messungen ein frisch gefülltes Coulometer eine Zeitlang unter Strom zu setzen, bis das Schäumen aufgehört hat.

Für genauere Messungen empfiehlt es sich statt der Nickelbleche solche aus Platin zu verwenden. Die Lauge kann dauernd in dem Gefäß bleiben.

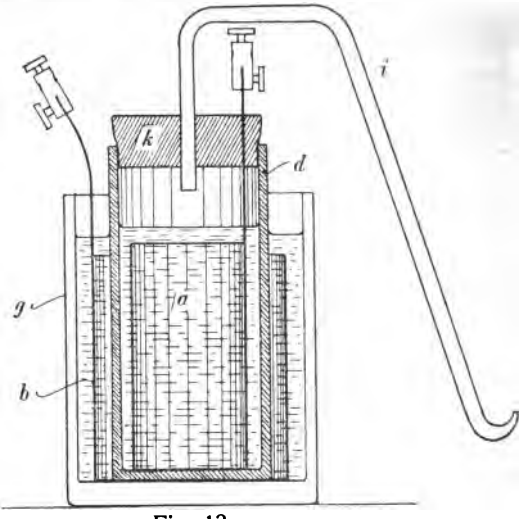


Fig. 13

Ein **Wasserstoff-** oder **Sauerstoffcoulometer** findet sich in Fig. 13 gezeichnet. In einem Batterieglas *g* steht eine Pukallsche Tonzelle *d*, die mit einem zweimal durchbohrten flachen Gummistopfen *k* verschlossen ist. Durch die eine Bohrung ist wieder die in ein Glasrohr einzementierte Zuleitung zur Elektrode *a* geführt (in der Zeichnung ist sie ohne Glasrohr dargestellt), durch die andere das Gasentbindungsrohr *i*. Die für das Innere der Zelle bestimmte Elektrode *a* besteht aus einem mit Lasche versehenen Nickelblech, das man zu einem Zylinder biegt. Eine gleiche nur entsprechend größere Elektrode *b* umschließt die Zelle außen. Auch hier dient als Elektrolyt 15 prozentige Natronlauge und die Innenelektrode als Anode, wenn der Apparat als Sauerstoffcoulometer verwendet wird. Dient er als Wasserstoffcoulometer, so ist innen die Kathode. Bei Nichtbenutzung werden die Flüssigkeiten aus dem Gefäß genommen und durch Wasser ersetzt. —

Gasfangrohre (Anhang S. 238).

Bei länger andauernden Versuchen und solchen, welche Stromstärken von 10 Ampère und mehr verlangen, wird das Kupfercoulometer wegen des erheblichen Kupferverbrauchs bzw. der erforderlichen großen Abmessungen sehr unbequem. Man bedient sich dann besser elektromagnetischer oder elektrolytischer

Amperestundenzähler.

Die käuflichen Instrumente der ersten Art sind freilich für die Zwecke des Laboratoriums meistens nicht geeignet. Die einschlägigen Firmen, z. B. Keiser und Schmidt, Berlin, fertigen aber solche auf Wunsch an. Mit einem Zähler für 2 bis 20 bzw. 20 bis 200 Ampère kommt man für alle Fälle, soweit sie wenigstens unser Praktikum betreffen, vollständig aus. Es ist dringend anzuraten, einen Ampère-

stundenzähler auf die Genauigkeit seiner Angaben hin zu kontrollieren, weil diese besonders bei kleinen Stromstärken oft recht fehlerhaft sind. Dies geschieht am bequemsten so, daß der Zähler mit einem Präzisionsampèremeter und einem Regulierwiderstande in einen Stromkreis hintereinander geschaltet, und eine genau gemessene Zeit die für einen Versuch in Betracht kommende Stromstärke genau konstant gehalten wird. Eine solche Eichung macht man zweckmäßig zu einer Übungsaufgabe, um

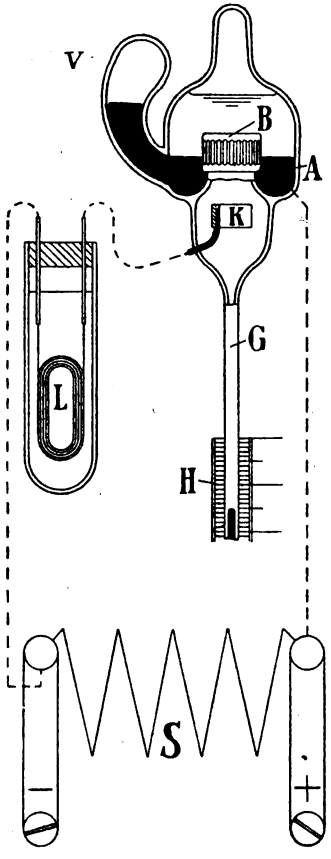


Fig. 14

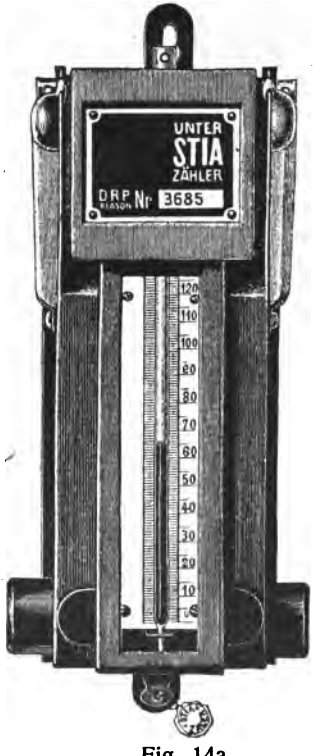


Fig. 14a

die Studierenden von vornherein daran zu gewöhnen, Instrumente, die nicht ausdrücklich als Präzisionsinstrumente bezeichnet sind, zu prüfen.

Ein sehr bewährter elektrolytischer Zähler ist der von Hatfield ausgearbeitete Stia-Zähler, der für alle im Laboratorium und in der Technik vorkommenden Stromstärken von der Firma Schott und Genossen in den Handel gebracht wird. Er beruht auf der Messung des Volumens des durch den Strom elektrolytisch abgeschiedenen Quecksilbers. Seine Einrichtung ist die folgende (Fig. 14 und 14a):

Der zu messende Strom fließt teils durch den metallischen Widerstand S, teils durch das Elektrolysiergefäß V mit vorgeschaltetem Metallwiderstand L. Das Elektrolysiergefäß besteht aus Glas. In einer Rinne A befindet sich das als Anode dienende Quecksilber, welches durch einen durchbrochenen Glasrahmen B daran gehindert wird, durch Erschütterungen nach G zu gelangen. Die Kathode K besteht aus Iridium, und der übrige Teil des Gefäßes ist mit einer starken Jodkalium-Jodquecksilberlösung als Elektrolyt gefüllt. Beim Stromfluß tritt das Quecksilber an der Anode zweiwertig ein, an der Kathode mit derselben Wertigkeit aus, und da es am Iridium nicht haftet, fällt es von hier als feiner Regen in das enge, gleichmäßig zylindrische Rohr G, in dem es vermittels einer Skala seinem Volumen nach gemessen werden kann. Von dem zu messenden Strom geht wie erwähnt nur ein Teil i_1 durch die Zelle, ein anderer i_2 durch S. Ist der Widerstand der Zelle W, der des Vorschaltwiderstandes $= L$, so ist der zu messende Strom $J = i_1 + i_2$

$$J = i_1 \left(\frac{W+L+S}{S}\right)$$

Infolgedessen entspricht auch das in G sich sammelnde Quecksilber nur der Teilstrommenge i_1. Doch wird die Eichung der Skala in Ampèrestunden unter Berücksichtigung dieser Beziehung so vorgenommen, daß aus dem Stand des Quecksilbers sofort die Gesamtstrommenge abgelesen werden kann. Das ist nur möglich, wenn beim Gebrauch des Zählers das Verhältnis $\frac{W+L+S}{S}$ unverändert bleibt. Dieser Bedingung wirkt die dabei stattfindende Erwärmung der Zelle und deren Vorschaltwiderstandes L entgegen. Nun sinkt aber ein Elektrolytwiderstand durch Temperatursteigerung, während ein Drahtwiderstand dadurch steigt. Da nun die Temperaturveränderlichkeit des letzteren in weiten Grenzen beliebig beeinflußt werden kann, so wird hier die Konstanz von $W + L$ durch die Wahl des Materials von L gewährleistet, indem dieselbe so erfolgt, daß dessen Widerstand bei gegebenem Stromdurchgang sich in gleichem Maße vermindert wie der des Elektrolyten wächst.

Durch die beschriebene Einrichtung ist eine Zuverlässigkeit des Zählers auf $\pm$ 2 % erreicht, welche er bis zu seiner Belastungsgrenze für beliebige Stromstärken in gleicher Weise beibehält. Für elektrochemische Versuche von der Art vieler im folgenden angegebenen eignet sich eine Type für maximal 25 Ampère, deren Skala Ampèrestunden abzulesen und bis auf eine zu schätzen erlaubt.

Füllt bei andauerndem Gebrauche das abgeschiedene Quecksilber

das Skalenrohr schließlich aus, so erlaubt der Apparat, dasselbe durch kurzes Umstülpen nach *V* zurückzubefördern.

Kupfercoulometer oder Ampèrestundenzähler wird man übrigens nicht bei sämtlichen Übungsaufgaben in den Stromkreis schalten, sondern nur da, wo der Versuch längere Zeit andauert, und man nicht in der Lage ist, peinlich auf die Konstanthaltung der Stromstärke zu achten. Wo dieses dagegen möglich ist, genügt es oft, die geflossene Strommenge aus dem Produkt von Stromstärke und Zeit zu ermitteln. Dann ist es aber unumgänglich notwendig — sofern man nicht ein Präzisionsampèremeter benutzt — das zu verwendende Ampèremeter mit einem solchen nebst Regulierwiderstand in einen Stromkreis zu schalten, genau auf die für den Versuch benötigte Stromstärke einzustellen und an dem zu benutzenden Instrument gegebenenfalls eine Marke anzubringen, sofern man es nicht vorzieht, von vornherein dem Praktikanten ein Ampèremeter für alle Aufgaben zuzuweisen, welches er sich mit dem Kupfercoulometer auf verschiedene Stromstärken selbst geeicht hat (S. 49).

In die Schaltungsskizzen ist nichtsdestoweniger stets ein Coulometer oder Zähler eingezeichnet, und es wird dem Lehrer überlassen, zu entscheiden, in welchen Fällen diese Instrumente in Wegfall kommen können.

Nullinstrument.

Als Nullinstrument für genaue Messungen der EMK nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode verwenden wir ausschließlich das **Kapillarelektrometer** in einer von Wi. Ostwald gegebenen Ausführungsform Fig. 15. *c* ist das aus Glas gefertigte Elektrometer in einer von R. Luther gegebenen, sehr praktischen Ausführungsform. Von den früher benutzten unterscheidet es sich vorteilhaft dadurch, daß es vollständig verschlossen ist. Es ist nicht ganz gefüllt mit 10%-iger Schwefelsäure und Quecksilber. Letzteres läßt sich vermöge des oberen Querverbindungsrohres so auf die beiden Seiten verteilen, daß der Faden in der beide verbindenden Kapillare bei senkrechter Gebrauchsstellung etwa in der Mitte steht. Besitzt der Faden nicht mehr die erforderliche Beweglichkeit, was meist seinen Grund in seiner zu starken anodischen Polarisation hat, wodurch verstopfendes Merkurosulfat gebildet wird, so gelingt es leicht und schnell durch Umschütteln und Neueinstellung des Fadens diesen Übelstand zu beseitigen. Die Einschaltung des Instrumentes in den Stromkreis erfolgt durch eingeschmolzene Platindrähte vermittels der Doppelklemmen. Fließt Strom durch das Instrument,

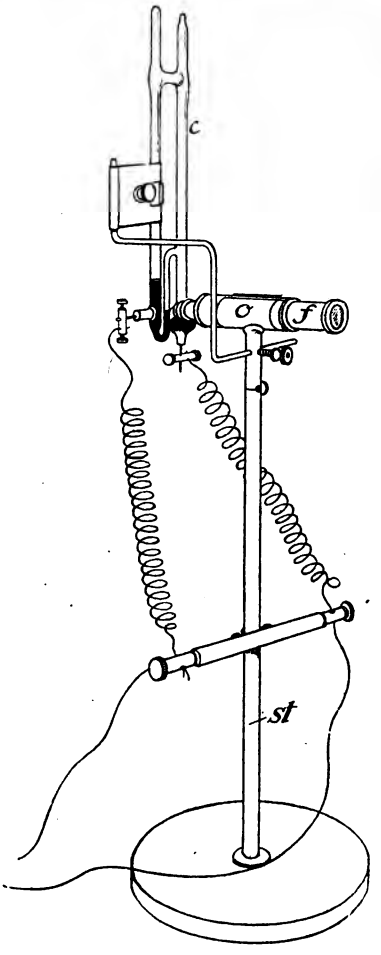


Fig. 15

so bewegt sich der Quecksilbermeniskus in der Kapillare je nach der Stromrichtung nach oben oder unten. Die Ausschläge werden mit einem in einer innen mit Sammet ausgelegten Metallfassung *o* verschiebbaren kleinen Fernrohr *f* mit photographiertem Maßstab beobachtet. Dieses wird mitsamt dem Elektrometer durch ein Stativ *st* in geeigneter Weise gehalten. Kann man das Fernrohr nicht direkt gegen eine Lichtquelle richten, so beleuchtet man die Kapillare am besten mit einem kleinen 2 Volt-Lämpchen, das durch einen Bleisammler gespeist wird.

Zu dem Elektrometer gehört noch ein **Taster** (Fig. 16), dessen Klemmschrauben *i* und i_1 mit denen am Elektrometerstativ durch kurze Drähte verbunden sind, wodurch ein Kurzschluß der beiden Quecksilbermassen bewirkt wird. Durch einen Druck auf den Knopf *z* wird dieser aufgehoben, *i* mit i_2 verbunden und dadurch das Elektrometer in den Kompensationskreis eingeschaltet.

Genauere Angaben über die Handhabung des Kapillarelektrometers finden sich bei den Versuchen, bei denen es zur Anwendung kommt. Als Nullinstrument verdient es für Übungsaufgaben, bei denen nebenher chemische Untersuchungen ausgeführt werden, vor den Gal-

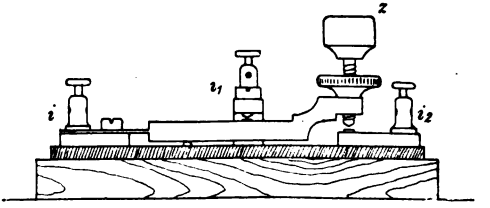


Fig. 16

vanometern entschieden den Vorzug. Ganz abgesehen von den geringeren Anschaffungskosten ist es gegen die Atmosphäre des Laboratoriums und gegen Erschütterungen weniger empfindlich und nimmt zur Aufstellung einen nur kleinen Raum in Anspruch. Die Empfindlichkeit der hier beschriebenen Ausführungsform ist für unsere Zwecke völlig ausreichend.

Regulierung des Stromes.

Zur Regulierung des Stromes auf eine gewünschte Stärke dienen, soweit sie nicht wie bei den Schmelzversuchen (S. 210) durch den Transformator oder durch die Dynamomaschine erfolgen kann, Regulierwiderstände. Für eine ganze Reihe von Aufgaben genügt ein Widerstand, den man sich in folgender Weise selbst herstellen kann: Man fertigt aus schmalen etwa 40 cm langen Holzbrettern einen viereckigen Rahmen, bei dem eine Seite breiter ist als die anderen, so daß er auf dieser steht. Die beiden emporstehenden Seitenschenkel werden je an zwei nahe an ihren Enden befindlichen Stellen mit Löchern versehen, zwei starke (1 cm Durchmesser) Glasstäbe hindurchgesteckt und eingeleimt. Nunmehr fertigt man ev. durch Zusammenlöten einzelner Streifen ein langes, etwa 1 cm breites Band aus Neusilberblech. Das eine Ende desselben nagelt man an dem einen Seitenschenkel fest und wickelt es nun mehrmals auf- und absteigend um die Glasstäbe herum. Das andere Ende wird an dem anderen Seitenschenkel ebenfalls angenagelt. Um diesen Widerstand oder einen Teil desselben in einen Stromkreis einzuschalten, benutzt man zwei Schlitzklemmen, die man auf dem Bande nach Wunsch verschieben kann. — Auf demselben Prinzip beruhen Widerstände, wie sie von der Firma Koch und Sterzel in Dresden auch für starke Ströme angefertigt werden und die sich von den beschriebenen nur dadurch unterscheiden, daß zu einem ebenfalls durch Verschieben von Doppelklemmen zu variierenden Drahtwiderstand durch eine Kurbelregulierung nach Belieben konstante Zusatzwiderstände geschaltet werden können. Das Prinzip wird durch die schematische Zeichnung (Fig. 17) erläutert.

Der Draht *a b* ist an mehreren Stiften befestigt *i*, *i*, und auf ihm sind Doppelklemmen zu verschieben. Die Zusatzwiderstände *W* (hier sind nur deren 4 gezeichnet) sind als Spiraldrähte zwischen 2 Punkten vertikal befestigt und endigen unten je in einen Messingkontaktknopf *r*. Die Verbindung derselben untereinander ist aus der Zeichnung zu ersehen. Bei einer feststehenden Klemme *v* tritt der Strom

ein und auf die um *o* drehbare Kurbel *k*. Diese wird durch eine Feder mit *z* auf die Kontaktknöpfe *r* gedrückt, wenn man sie nach rechts dreht. Je nach der Drehung kann man von den vorhandenen Zusatzwiderständen mehr oder weniger in den Stromkreis schalten, der bei *m* geschlossen wird. Die Knöpfe stehen näher als hier gezeichnet nebeneinander, derart, daß der Kurbelknopf *z* beim Drehen der Kurbel, ehe er ein *r* verläßt, bereits das nächste *r* berührt, damit beim Regulieren keine Unterbrechung des Stromes stattfindet. Der Draht *a b* befindet sich auf der Rückseite des Gestells, an dessen Vorderseite die Zusatzwiderstände befestigt sind. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist er hier neben diese gezeichnet.

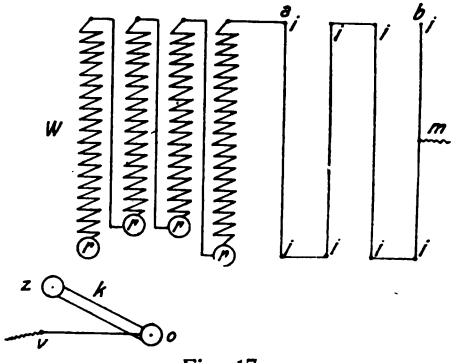


Fig. 17

Unter den käuflichen Widerständen sind für die Zwecke der Elektrolyse bei Stromstärken bis zu 20 Ampère **Schieberrheostate** am meisten zu empfehlen. Auf denselben findet sich der Widerstand, den sie besitzen, in Ohm und die Stromstärke, welche sie für kurze Zeit und für die Dauer aushalten, in Ampère angegeben (wenigstens sollte das der Fall sein). Hat man einen Versuch mit *x* Ampère auszuführen und ist *e* Volt die Anschlußspannung, dann nehme man einen Regulierwiderstand von mindestens *x* Ampère Dauerbelastung und mindestens $\frac{e}{x}$ Ohm. Dann kann eine Überlastung derselben nicht eintreten, wenn man es sich zur Regel macht, bei seiner Benutzung zunächst den Schieber so zu stellen, daß sein gesamter Widerstand eingeschaltet ist und danach erst durch Ausschalten eines Teiles auf die gewünschte Stromstärke zu regulieren. Denn selbst wenn die Versuchszelle keinen Widerstand hätte, könnte so die maximale Dauerbelastung nicht überschritten werden. Kennt man die Gegenspannung e_1 des elektrolytischen Troges, so genügt auch ein Widerstand von etwas mehr als $\frac{e-e_1}{x}$ Ohm. Die zu beschaffenden Typen richten sich mithin nach der Schaltungsmöglichkeit. Bei Benutzung der vorgesehenen gewöhnlichen Elektrolysierspannung von 12—14 Volt kommt man bis zu Strömen von 20 Ampère mit folgenden Widerständen aus:

Maximale Belastung in Ampère	Widerstand in Ohm
0.5	100
2.0	30
5.0	14
10.0	6 mit Wasser-
20.0	4 kühlung

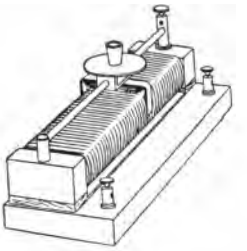


Fig. 18

In Fig. 18 ist ein einfacher Schieberwiderstand der Firma Fritz Köhler in Leipzig gezeichnet. Für größere Stromstärken würden infolge des benötigten großen Durchmessers des Widerstandsdrahtes und wegen der dadurch bedingten Länge derartige Apparate unhandlich werden, weshalb man für solche Fälle Schieberwiderstände mit Wasserkühlung benutzt, welche, ohne zu leiden, die vier- bis fünffache Energiemenge aufzunehmen gestatten. Weniger Platz nehmen diejenigen ein, deren Wickelungsaxe vertikal steht. Sie werden von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen geliefert (Fig. 19). Alle Regulierwidestände sollten so eingerichtet sein, daß man, wie bei den in Fig. 19 gezeichneten,

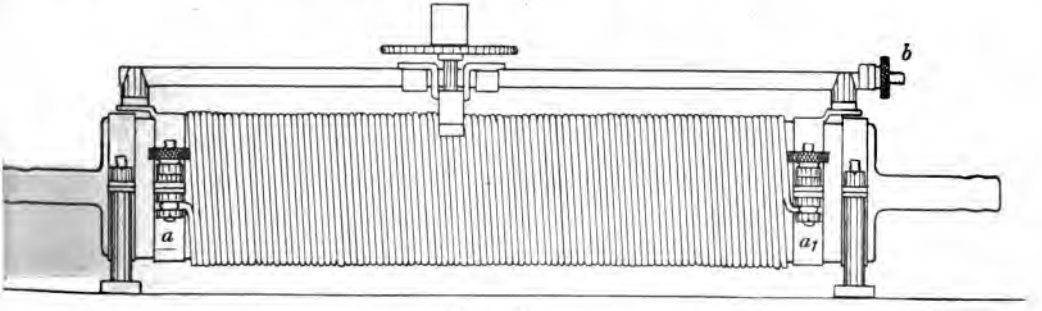


Fig 19

mittels zweier Klemmen $a\,a_1$ den gesamten und mittels einer dritten mit dem Schieberkontakt verbundenen b einen Teil des Widerstandes in den Stromkreis einschalten kann. Sie eignen sich dann auch für solche Aufgaben, bei denen von einer gegebenen EMK ein Teil abgezweigt werden soll.

Bestimmung der Leitfähigkeit.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit benötigt man einen Satz von **Präzisionswiderständen.** Für alle Fälle ausreichend ist ein vollständiger Stöpselrheostat mit 11 110 Ohm, bei dem das Einschalten

eines Einzelwiderstandes durch Herausziehen von Stöpseln bewerkstelligt wird. Durch besondere Schrauben soll die Möglichkeit gegeben sein, von den einzelnen Messingklötzen abzuzweigen. In Fig. 20 findet sich ein solcher Rheostat, allerdings nur mit 1110 Ohm gezeichnet.

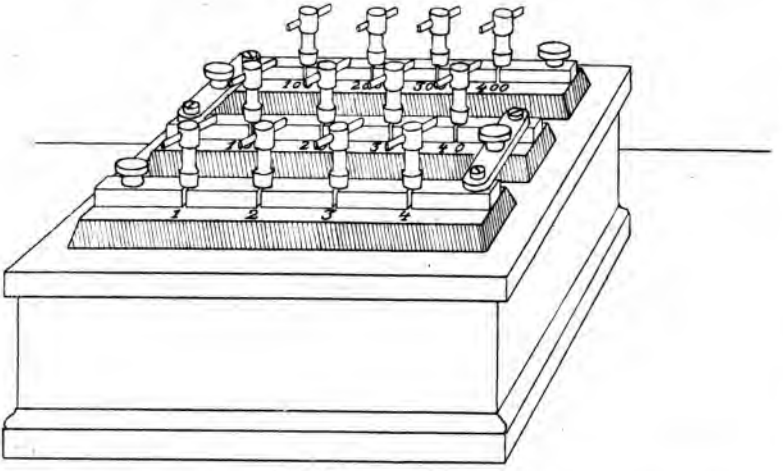


Fig. 20

Zur Messung elektromotorischer Kräfte durch Kompensation sind einige **Ostwaldsche Dekadenrheostaten** erforderlich. Ein solcher besteht, wie Fig. 21 zeigt, aus dem Hartgummibrett *b* (11 cm breit, 27 cm lang), durch welches 21 Messingstifte (4,5 cm lang, 4 mm dick) geschraubt sind, derart, daß sie nach oben 2, nach unten ungefähr 2,5 cm hervorstehen. Auf der Unterseite ist über jeden Stift — mit Ausnahme der mit Null bezeichneten — ein Glasröllchen *r* geschoben und auf dieses aus umsponnenem Konstantendraht ein genau abgemessener Widerstand gewickelt. Einige dieser Röllchen sind in der Figur dadurch sichtbar gemacht, daß ein Stück des Kastens aufgebrochen gezeichnet ist. Die mit 10 bis 100 bezeichneten Stifte tragen je einen Widerstand von 10 Ohm, die mit 100 bis 900 bezeichneten je einen solchen von 100 Ohm.

Das eine Ende des Widerstanddrahtes geht immer von einem Stift aus, wird um das auf ihm sitzende Röllchen gewickelt und dann mit dem anderen Ende an dem benachbarten Stift befestigt (s. weiter unten). Näheres ist aus der Zeichnung zu entnehmen. Die beiden mit Null bezeichneten Stifte, die, wie gesagt, keine Röllchen tragen, sind untereinander durch ein starkes Metallstück auf dem Hartgummibrett verbunden. Der Widerstand in Ohm, welcher zwischen diesen Null-

stiften und einem anderen liegt, ist in der Zeichnung aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den Stiften vermerkt, während in Wirklichkeit diese Zahlen neben denselben auf dem Brett stehen.

Sind sämtliche Röllchen mit Widerständen versehen, so wird die Hartgummiplatte, mit denselben nach unten, auf einen passenden Holzkasten *k* geschraubt. Über die nun nach oben stehenden leeren Stifte können zwei gut passende Stöpsel *s* mit Anschlußklemmen geschoben werden. Außerdem sind auf der Platte die mit 100 und 900 bezeichneten rechts befindlichen Endstifte durch ein starkes Messingstück mit je einer Schraubenklemme verbunden, vermöge deren ein galva-

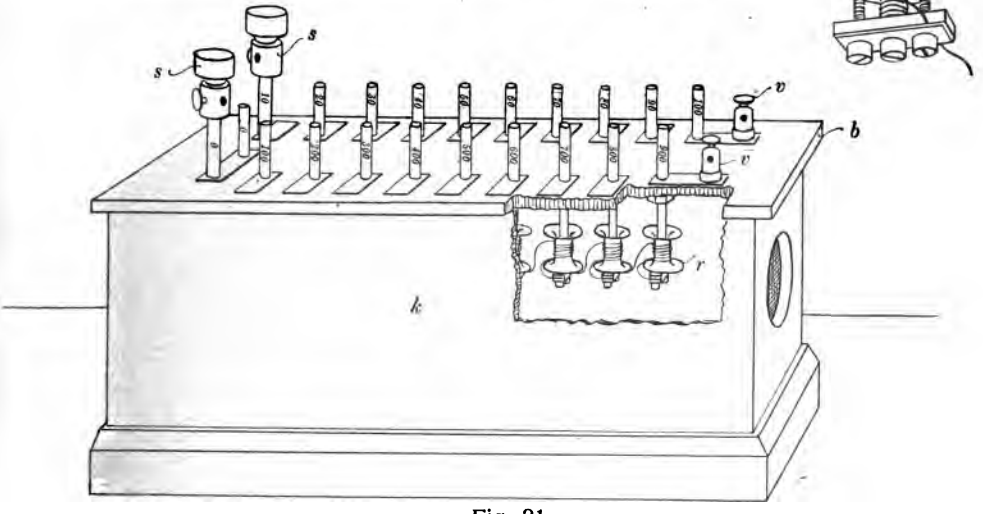


Fig. 21

nisches Element durch den gesamten Rheostatenwiderstand von 1000 Ohm geschlossen werden kann.

Die Kästen mit Stiften, Stöpseln und Röllchen sind z. B. von der Firma Fritz Köhler in Leipzig zu beziehen. Die Widerstände läßt man durch einen Assistenten aufwickeln und abgleichen[1]. Man benutzt dann als Vergleichswiderstände einen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten 10- und 100-Ohm-Widerstand.

Es ist sehr zweckmäßig, bei Bezug der Kästen zu verlangen, daß die Stifte an der Unterseite mit zwei zusammenschraubbaren[2] Messing-

[1] Siehe Ostwald-Luther. Physiko-chemische Meßmethoden. 3. Aufl. (Leipzig 1910.)

[2] Siehe Figur 21a.

plättchen versehen sind, welche einerseits die Glasröllchen halten, andererseits zum Befestigen der Enden der Widerstandsdrähte dienen, so daß man dann des Anlötens derselben enthoben ist. Ferner ist es aus didaktischen Gründen gut, wenn der Holzboden des Kastens als Schieber ausgebildet ist, damit der Praktikant sich von der Einrichtung des Rheostaten unterrichten kann; denn man wird schon aus Mangel an Zeit davon absehen müssen, daß er ihn selbst bewickelt.

Für die Bestimmung der Leitfähigkeit braucht man weiter folgende Apparate: Einen **Meßdraht oder Gefällsdraht.** Darunter versteht man einen 0,1 bis 0,17 mm starken Draht aus iridiumhaltigem Platin, der auf ein Brett von 110 bis 120 cm Länge und 6 bis 8 cm Breite, das mit einem in Millimeter geteilten Maßstab von 1 m Länge versehen ist, gespannt ist. Genau an den Enden der Skala ist eine Anschlußmöglichkeit an diesen Draht vorhanden, während auf diesem selbst ein Schleifkontakt angebracht ist. Wer es nicht vorzieht, einen solchen Meßdraht fertig zu beziehen, z. B. von der Firma Fritz Köhler in Leipzig, sei auf die Angaben über Herstellung und Kalibrierung desselben in Ostwald-Luthers physikochemischen Messungen verwiesen.

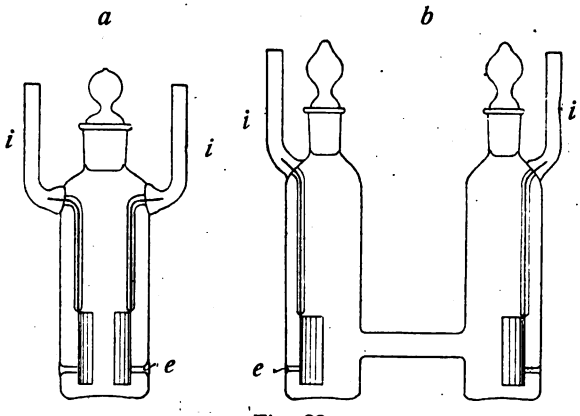


Fig. 22

Als **Induktionsapparat** genügt ein kleiner mit wenig Windungen ausgestatteter, der für einige Mark in jedem elektrotechnischen Geschäft erhältlich ist.

Ein **Bellsches Hörtelephon,** wie es für Hausleitungen Verwendung findet, dient als Nullinstrument.

Von **Leit-Gefäßen** sollen 2 verschiedene Formen vorhanden sein, die eine für gut leitende, Fig. 22 *b*, die andere für schlecht leitende Elektrolyte, Fig. 22 *a*.

Statt der hier gezeichneten Gefäße können natürlich auch andere genommen werden; jedenfalls müssen die in ihnen enthaltenen Platinelektroden gut platiniert (s. S. 14) sein. Die angeschmolzenen Glasröhren *i*, *i* dienen als Zuleitungen, nachdem sie mit Quecksilber gefüllt

sind, die kurzen Glasstäbchen e_1 e, welche an den Gefäßwänden und Elektroden angeschmolzen sind, halten diese in ihrer Lage fest.

Ein **Thermostat** (Fig. 23) dient zur Aufnahme von Gefäßen, deren Inhalt längere Zeit auf konstanter Temperatur gehalten werden soll. Er besteht zweckmäßig aus einem etwa 15 Liter fassenden emaillierten Blechgefäß g, das durch einen Mantel von Filz f vor Wärmestrahlung geschützt und auf ein starkes dreibeiniges Eisengestell st gesetzt ist. Das Gefäß wird zu etwa $^4/_5$ mit Wasser gefüllt.

Um dessen Temperatur auf einer gewünschten, konstanten Höhe zu halten, dient folgende Vorrichtung — womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht auch eine andere der zahlreichen bekannt gewordenen denselben Zweck erfüllt:

Ein Glaskörper m von der aus der Figur ersichtlichen Form ist, soweit wie es in der Zeichnung durch schwarze Ausmalung angedeutet ist, mit Quecksilber gefüllt.

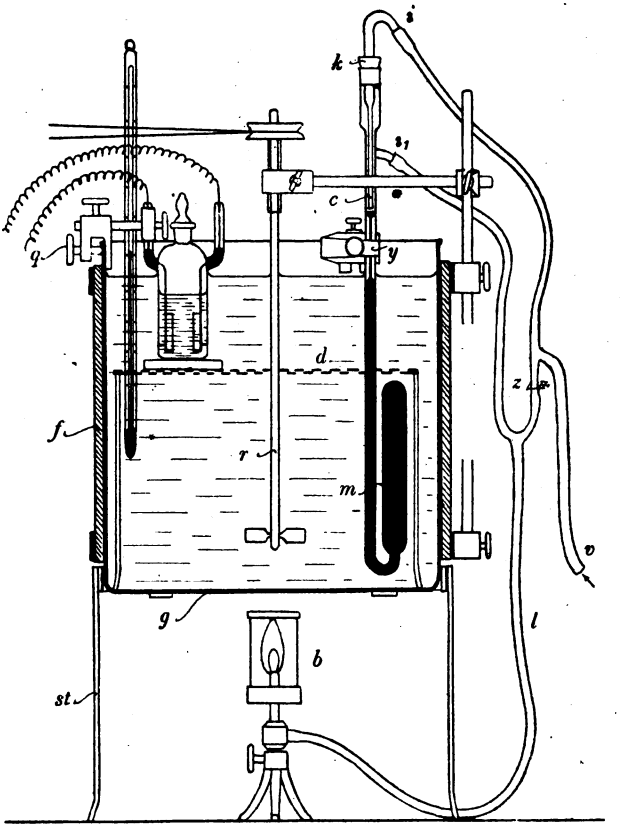


Fig. 23

An dem aus dem Wasser herausragenden Teil verjüngt sich das schmälere Vertikalrohr zu einer Kapillare und erweitert sich dann wieder; hier ist seitlich ein kurzes Glasrohr i_1 angeschmolzen. Ganz oben endigt es in ein offenes, becherförmiges Gefäß. Durch den Gummipfropfen k, vermittels dessen das offene Ende verschlossen werden kann, ist ein knieförmig gebogenes Glasrohr i geführt, das sich zu einem dünnen Röhrchen c verjüngt. Das Heizgas, welches

bei *v* eintritt, kann auf dem Wege *v*, *i*, *c*, i_1 *l* oder auf dem Wege *v z l* nach dem Brenner *b* gelangen und durch einen Schraubenquetschhahn *z* reguliert werden.

Man erhitzt zunächst mit einem besonderen Brenner nach Öffnen des Stopfens *k* bis auf die gewünschte Temperatur und bewirkt durch Zugabe oder Fortnahme von Quecksilber, daß dessen Meniskus etwas oberhalb der Kapillare zu stehen kommt. Dann nimmt man diesen Brenner fort, setzt den Stopfen *k* auf und schiebt das Rohr *c* soweit durch den letzteren durch, bis es auf das Quecksilber stößt und eben durch dieses verschlossen wird. Nun setzt man den Brenner *b* unter, leitet bei *v* Gas hinzu und zündet an. Durch Regulierung der Gaszufuhr wird die Beheizung so eingerichtet, daß die Temperatur sinkt. Tritt dieses ein, so sinkt auch das Niveau des Quecksilbers und das Gas findet durch *i c* i_1 einen zweiten Weg zum Brenner *b*, wodurch sofort die Flamme und die Temperatur des Wassers steigt und damit alsbald *c* wieder geschlossen wird. Durch entsprechende Stellung von *c* im Verein mit der Reguliervorrichtung *z* kann man erreichen, daß die Temperatur auf $^1/_{10}$ Grad genau auf der erwünschten Höhe gehalten wird. — Es ist nötig, um in dem Gefäß eine überall gleichmäßige Temperatur zu haben, einen Rührer *r* anzubringen. (Über Rühr-Vorrichtungen S. 37).

Der Glaskörper *m* bedarf schon wegen seiner Zerbrechlichkeit eines festen Haltes. Man bewirkt diesen entweder durch ein gewöhnliches Laboratoriumsstativ oder, was noch besser ist, mit Hilfe eines am oberen Rande des Thermostaten zu befestigenden Halters *y*. Ein ähnlicher Halter *q* dient zur Befestigung des Leitgefäßes.

Ein aus starkem Draht gefertigtes, auf drei Füßen ruhendes, weitmaschiges Nickeldrahtnetz *d* bildet in der Mitte des Thermostaten einen zweiten Boden und dient zum Daraufstellen ev. weiter nötig werdender Gefäße.

Glasgefäße.

Die Elektrolysen werden meist in Glasgefäßen ausgeführt, schon um die Vorgänge leicht beobachten zu können. Wesentlich drei besondere Formen kommen in Betracht: Batterie-, Präparaten- und Akkumulatorengläser. Die Batteriegläser, wie man sie zum Aufbau der Bunsenelemente verwendet, haben vor den gewöhnlichen Bechergläsern den Vorzug der geringeren Zerbrechlichkeit, was besonders ins Gewicht fällt, wenn man eine Tonzelle hineinzustellen oder einen Stopfen aufzusetzen gezwungen ist. Sie haben übrigens auch auf der Tischplatte einen festeren Stand. Selbst beim Arbeiten bei Tempera-

turen bis 100° C sind dieselben gut zu verwenden, wenn sie in der Stärke der Wände und des Bodens gleichmäßig sind, und wenn man sie nicht in ein heißes Wasserbad stellt, sondern mit diesem anwärmt und erkalten läßt. Oft benötigt man kleinere Gefäße dieser Art, als sie unter dem Namen Batteriegläser im Handel sind. Für solche Fälle benutze man gewöhnliche Trinkbecher oder starkwandige Präparatengläser, welche am Boden und an der Öffnung einen verdickten Rand besitzen und einerseits fest stehen, andererseits dem Druck eines eingepaßten Gummistopfens gut widerstehen. Besser ist es noch, sich Becher von erwünschten Dimensionen mit gleichmäßiger Wandstärke von 1,8 bis 2 mm anfertigen zu lassen.

Zu einigen häufiger benutzten Typen lasse man sich eine größere Anzahl von gut passenden, flachen, etwas konischen, ca. $1^1/_2$ cm dicken Gummistopfen anfertigen und sorge dafür, daß von diesen Gefäßen ein genügender Vorrat vorhanden ist. Es kann nämlich leicht vorkommen, daß bei einer Neubestellung dieselben Typen in ihrer Größe von den früheren etwas abweichen, so daß die Stopfen nicht mehr passen. Da die Anfertigung der letzteren einige Tage in Anspruch nimmt, so kann das zu einem unliebsamen Aufenthalt führen.

Außer den in jedem Laboratorium vorrätigen Bechergläsern benötigen wir noch zwei besondere Formen von 18 bzw. 22 cm Höhe und 9 bzw. 8 cm Durchmesser (Fig. 64 u. 66 S. 203 u. 213).

Diaphragmen.

Als Diaphragmen werden poröse zylindrische gewöhnliche (Villeroy & Boch) oder Pukallsche (Berliner Porzellanmanufaktur) Zellen aus gebranntem, unglasiertem Ton benutzt. Auch von ihnen soll ein größerer Vorrat und für einige häufiger benutzte Größen passende Gummistopfen vorhanden sein.

Rührer.

Zum Rühren, besonders der Kupfercoulometerflüssigkeit, ist das Mylius-Frommsche Rührwerk sehr zu empfehlen, welches in folgender Weise modifiziert wurde: (Fig. 24.)

g ist niedriges, breites Fläschchen von 6 bis 7 cm Durchmesser mit weitem Hals. Auf dem Boden desselben befindet sich eine Schicht von Quecksilber *Hg*. Ein 2 cm weites, 15 cm langes Glasrohr *i*, welches sich oben zu einem Schlauchansatzstück verjüngt, hängt vermittels des Schlauchstücks *s*, durch dieses höher oder niedriger stellbar, frei beweglich an dem Stutzen *st* des Messingrohres *r*. An einen zweiten Stutzen st_1 dieses Rohres ist ein zweites Glasrohr i_1 (oder durch ein

Gabelrohr deren zwei) in derselben Weise angeschlossen. Dieses wird etwa 70 cm lang und von $1^1/_2$ cm Durchmesser gewählt, unten zugeschmolzen und bis zu einer Höhe von etwa 3 bis 4 cm mit zahlreichen Löchern versehen. Es steht in dem Gefäß *G*, in dem sich die zu rührende Flüssigkeit befindet und muß mindestens so tief eintauchen, daß sein durchlöcherter Teil auch während des Betriebes sich unter dem Flüssigkeitsniveau befindet.

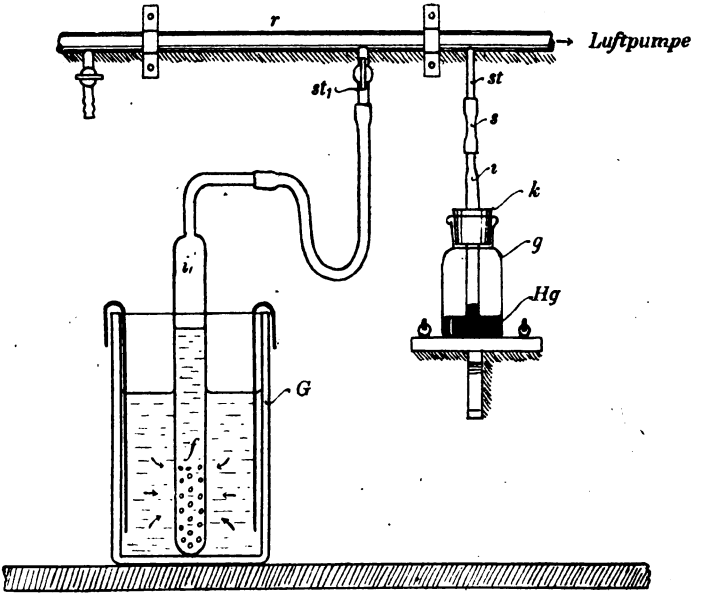


Fig. 24

Schiebt man das Rohr *i*, welches bei hinreichender Länge von *s* hoch und tief gestellt werden kann, so weit in *g* hinein, daß es in das Quecksilber eintaucht und setzt man eine mit *r* verbundene Wasserstrahlluftpumpe in Bewegung, so werden in den Rohren *i* und i_1 die Flüssigkeiten gehoben. Ist i_1 zu etwa $^2/_3$ gefüllt, so zieht man *i* so weit aus dem Quecksilber heraus, daß eben die Luft von unten eintritt. Nunmehr ist das Rührwerk für den Gebrauch hergerichtet. Man hat nur dauernd die Pumpe wirken zu lassen, dann wird jedesmal, wenn in *i* die Luft unten eintritt, die in i_1 gehobene Flüssigkeitssäule herabstürzen und sich durch die Löcher nach allen Seiten verteilen. Im selben Moment wird *i* durch das Quecksilber verschlossen, die Pumpe wirkt von neuem saugend usf. Bei gegebener Länge von *i* kann man die Intensität der Rührung durch die Stärke des Saugens in gewissen Grenzen variieren.

Anm. Der Stopfen *k* in Fig. 24 ist fortzudenken.

Der Apparat funktioniert am besten, wenn die Luft mit einem Ruck in großer Menge in das Rohr *i* eintritt. Dazu ist es nötig, daß dessen untere Öffnung gut horizontal steht, was dadurch erreicht wird, daß man diese senkrecht zur Längsachse von *i* abschleift und *i* frei beweglich vermittels *s* aufhängt, weil es sich dann durch das gehobene Quecksilber selbst lotrecht einstellt.

Da das Kupfercoulometer bei einer größeren Zahl von Übungsaufgaben Verwendung findet, so ist es sehr vorteilhaft, das Rohr *r* an den Arbeitsplätzen entlang zu führen und dauernd zu befestigen. An jedem Platz erhält dasselbe dann einen Anschlußstutzen *st*, der natürlich bei Nichtbenutzung etwa durch einen Hahn zu verschließen ist. Man kann dann mit einem Quecksilbergefäß und einer Pumpe eine größere Anzahl von Rührwerken betreiben.

Für viele Zwecke sind rotierende Rührer vorteilhafter besonders da, wo die Rührung eine energischere sein soll. Sie werden meist aus Glas gefertigt und ihre Konstruktion richtet sich im allgemeinen nach dem für ihre Bewegung zur Verfügung stehenden Raum. Meist genügt ein einfacher Glasstab, den man an einem Ende zickzackförmig gebogen hat. Damit er eine bestimmte Stellung und Führung bekommt, steckt man ihn durch ein kurzes Stück Glasrohr von einer Weite, daß er eben bequem hindurchgeht, welches in dem den elektrolytischen Trog verschließenden Pfropfen steckt, oder von einer Klemme an einem Stativ in vertikaler Stellung gehalten wird. An seinem oberen glatten Ende befestigt man mit einem dünnen Schlauchstück, mit Leim, Siegellack oder durch Holzkeile ein Zwirnröllchen, welches als Auflage für die Antriebschnur dient.

Manchmal ist es angezeigt, den Rührer aus zwei Stücken zusammenzusetzen, die man außerhalb des elektrolytischen Troges durch ein als Gelenk dienendes Stück Gummischlauch verbindet. Man verwendet dann zur Führung zwei Glasrohrstücke, von denen eines im Stopfen steckt, das andere durch eine Klemme am Stativ gehalten wird.

In vollkommenerer Weise läßt sich ein solcher Rührer in eine erwünschte Lage montieren, wenn man sich der von Witt angegebenen Führung bedient, deren Konstruktion aus der Zeichnung Fig. 65, Seite 208 ersichtlich ist.

Besondere Einrichtungen müssen für solche Fälle getroffen werden, wo der Rührer selbst die Elektrode sein und diese sich in einem gasdicht verschlossenen Raum befinden soll. Ein Beispiel hierfür findet sich auf Seite 208 (Fig. 65).

Der Antrieb rotierender Rührer erfolgt durch eine Rabesche Tur-

bine, durch einen Elektromotor oder durch einen Heißluftmotor. Welches dieser drei Antriebsmittel man verwendet, richtet sich nach den jeweiligen Verhältnissen. Sehr praktisch sind die Heißluftmotoren ohne Wasserkühlung, weil man sie überall anwenden kann; denn sie bedürfen zum Betrieb nur einer Gasflamme, deren Installation an keinem Platze Schwierigkeiten bereitet. Eine Rabesche Turbine dagegen beansprucht schon eine Wasserzu-und-ableitung und ein Elektromotor im allgemeinen eine andere Spannung als die Elektrolyse, was in den Fällen mißlich ist, wo in einem Raum an den Anschlüssen nur eine Spannung vorgesehen ist.

Bei einer Reihe von Aufgaben handelt es sich darum, eine Erwärmung des Elektrolyten beim Stromdurchgang zu verhüten. Man erreicht das in vielen Fällen in einfachster Weise dadurch, daß man die Zelle in ein Gefäß stellt, welches mit Eis ev. unter Zusatz von Kochsalz gefüllt ist oder von Leitungswasser durchströmt wird. Läßt man hierbei das Wasser in das

Kühlgefäß

oben ein- und durch einen gewöhnlichen Heber abfließen, so besteht die Gefahr, daß bei Nichtbeaufsichtigung und Druckschwankungen in der Wasserleitung das Gefäß überläuft, wenn einmal der Heber schneller saugte als Wasser nachlief und dadurch unwirksam wurde. Dies wird vermieden durch den Heberüberlauf der Fig. 25, der bei *i* an eine Wand des Kühlgefäßes gehängt wird und an dem außerhalb befindlichen Teil bei *a* ein Loch besitzt. Das Knie *a* muß beim Gebrauch höher zu stehen kommen als der Auslauf *b*, damit es die Niveauhöhe der Kühlflüssigkeit bestimmt. Wenn *b* das Knie *a* überragt, so werden leicht Luftblasen mitgerissen und der Heber wird unwirksam. Die Umbiegung bei *b* hat den Zweck der leichteren Inbetriebsetzung. Man braucht den Heberüberlauf nur in der gezeichneten Stellung einmal unterzutauchen, um ihn gebrauchsfertig zu machen. Über eine besondere Form der Außenkühlung s. Seite 203 Fig. 64.

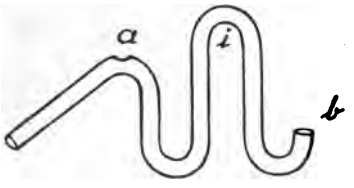


Fig. 25

Energischer kühlt man dadurch, daß man eine von der Kühlflüssigkeit durchflossene Glasrohrspirale in den elektrolytischen Trog einbaut (Seite 166 Fig. 54) oder indem man die Elektroden zu Hohlkörpern gestaltet, durch die man die Kühlflüssigkeit schickt (S. 169).

II. Übungsaufgaben.

A. EINIGE GRUNDLEGENDE GESETZE.

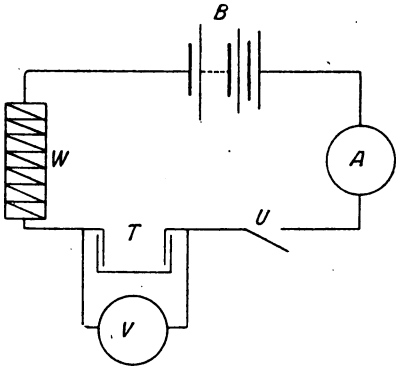
*1. Aufgabe.**

Das Ohmsche Gesetz und die Polarisationsspannung.

(F. **6**, 1, 2a, 2c; **9**, 1; **11**, 2a.)

Schaltungsskizze 4.

B Sromquelle: tragbare Akkumulatorenbatterie zu 4 Zellen.
A Ampèremeter, 0 bis 1 Ampère.
V Voltmeter 0 bis 5 Volt (mit mindestens einigen Hundert Ohm Widerstand).
W Schieberwiderstand. (S. 31.)
T Elektrolytischer Trog. (Fig. 26.)
U Stromschlüssel. (S. 12.)



Der elektrolytische Trog *T* (Fig. 26) besteht aus einem kleinen Akkumulatorengefäß *g*, etwa 4 cm breit, 6 cm lang, 7 cm hoch. Die Stative *st* dienen dazu, die Elektroden *a*, *a* zu halten (S. 16).

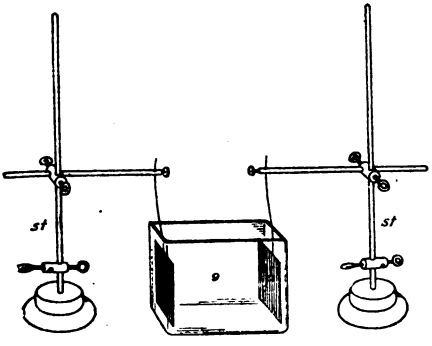


Fig. 26

Versuch 1.

Trog gefüllt mit normaler Kupfersulfatlösung. Elektroden: 2 Kupferbleche mit Laschen (s. S. 16) bis zu diesen eintauchend. Ihre Größe wird so gewählt, daß sie die inneren Schmalseiten, soweit sie von Flüssigkeit bespült sind, möglichst bedecken.

Die Bleche werden zunächst möglichst weit von einander ent-

fernt, planparallel eingehängt, die Entfernung in Zentimetern gemessen, der Strom mit dem Schlüssel eingeschaltet und auf eine bestimmte Stärke, etwa 0,3 Ampère einreguliert. Nach 2 Minuten wird die Spannung am Voltmeter notiert. Nun werden die Bleche etwas genähert, die Stromstärke wieder auf 0.3 Ampère einreguliert und Spannung und Entfernung gemessen. In dieser Weise fährt man fort und erhält eine Reihe zusammengehöriger Werte von Elektrodenentfernungen l und Spannungen e, die in ein Koordinatensystem eingetragen werden, erstere als Abszissen, letztere als Ordinaten. Verbindet man die einzelnen Bestimmungspunkte durch eine Linie und verlängert dieselbe nach der Abszissenaxe, so erhält man Kurve I in Fig. 27.

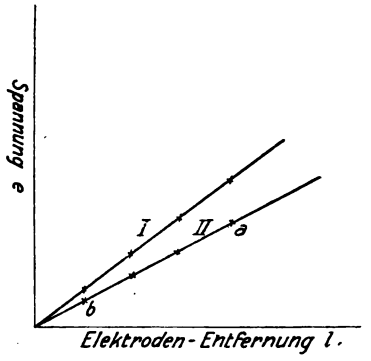


Fig. 27

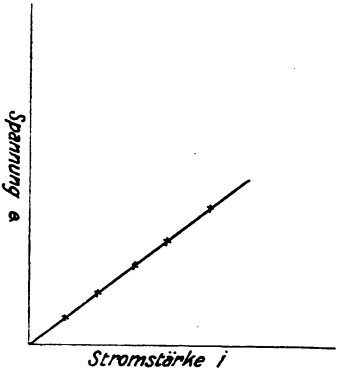


Fig. 28

Der Versuch wird nun in derselben Weise wiederholt, nur mit dem Unterschied, daß man der Kupfersulfatlösung 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure zumischt. Bei der graphischen Verwertung der hierbei erhaltenen Werte ergibt sich eine Kurve, der Gestalt II (Fig. 27).

Versuch 2.

Die beiden Kupferbleche werden in den mit Kupfersulfatlösung gefüllten Trog in ihrer größtmöglichen Entfernung an den Schmalseiten des Troges aufgehängt und in dieser Stellung während des Versuches belassen. Nun wird der Strom auf bestimmte Stärke z. B. 0.1 Ampère reguliert und die Spannung nach 3 Minuten abgelesen. Jetzt wird der Strom auf 0.2 Ampère verstärkt und wieder nach 3 Minuten die Spannung notiert. Man erhält in dieser Weise fortfahrend bis etwa 1 Ampère eine Reihe zusammengehöriger Werte von Strom-

stärke i und Spannung e, die in ein Koordinatensystem eingetragen Fig. 28 ergeben.

Man unterlasse nicht, wenigstens einmal den Stromkreis durch Öffnen des Stromschlüssels zu unterbrechen und dabei das Voltmeter zu beobachten; es wird dessen Zeiger sich sofort auf Null einstellen

Versuch 3.

Der Trog mit der Kupfersulfatlösung und den an den Wänden anliegenden Kupferblechen — wie bei Versuch 2 — wird auf ein Wasserbad gesetzt und zuerst ohne Heizung bei einer bestimmten Stromstärke, etwa 0.3 Ampère, die Spannung abgelesen. Jetzt wird durch Heizung des Wasserbades die Temperatur des Elektrolyten allmählich erhöht, während die Stromstärke stets konstant gehalten wird und bei einer

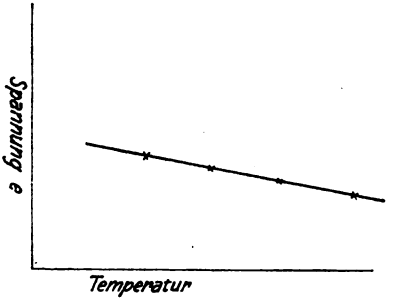


Fig. 29

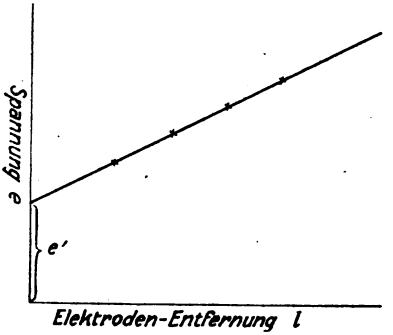


Fig. 30

Reihe von Temperaturen die Spannung abgelesen. Eine graphische Wiedergabe der zusammengehörigen Werte dieser beiden Größen, die man so erhält, liefert eine Kurve von der Form der Fig. 29.

Versuch 4.

Der Versuch 1 wird wiederholt. Als Elektrolyt dient aber diesmal normale Schwefelsäure. Als Elektroden verwenden wir zwei den früher benutzten Kupferblechen in der Größe gleichende platinierte (S. 14) Platinbleche. Vor Einschaltung des Stromes legt man das Voltmeter an die Elektroden; sie zeigen dabei keinen oder höchstens einen ganz geringfügigen Spannungsunterschied[1]. Die zusammengehörigen Werte

[1] Sollte das nicht der Fall sein, so genügt es, die Elektroden einige Minuten in einer Ferro-Ferrichloridlösung stehen zu lassen und dann zu waschen, um die von einer früheren Benutzung herrührende Spannungsdifferenz gänzlich oder fast vollständig zu beseitigen.

von Elektrodenentfernung l und Spannung e, welche man diesmal findet, ergeben in graphischer Darstellung Fig. 30.

Versuch 5.

Dieser Versuch ist eine Wiederholung von Versuch 2, nur mit normaler Schwefelsäure und platinierten Platinelektroden. Hierbei wird sich die aus Fig. 31 ersichtliche Abhängigkeit von Spannung e und Stromstärke i ergeben.

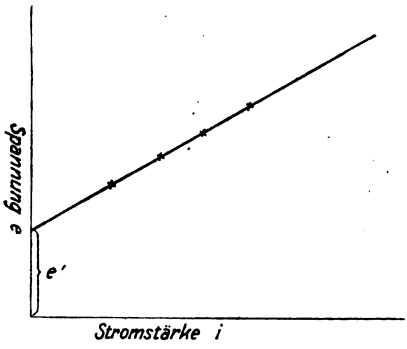


Fig. 31

Vor Schluß der Versuchsreihe öffne man den Strom durch den Schlüssel U (*Schaltungsskizze 4* S. 41) bei angeschaltetem Voltmeter und lese sofort die Zeigerstellung des letzteren ab. Man wird hier — im Gegensatz zu Versuch 2 — beobachten, daß derselbe von einem abzulesenden Höchstwerte langsam auf Null zurückgeht.

Versuch 6.

Versuch 1 wird wiederholt unter Verwendung der angesäuerten Kupfersulfatlösung. Nur dient diesmal als Anode nicht das Kupferblech, sondern ein gleich großes platiniertes Platinblech, als Kathode auch hier Kupfer. Man wird finden, daß die Kurve, welche die Abhängigkeit der Spannung von der Elektrodenentfernung darstellt, fast parallel zur Kurve II, Fig. 27, verläuft, und gegen diese nur nach links etwas konvergiert. Am Schluß wird die sofort nach Stromunterbrechung noch vorhandene Spannung bestimmt.

Erläuterung zu den Versuchen 1 bis 6. Wenn ein Strom von der Stärke i Ampère über eine Strecke eines Leiters mit dem Widerstand w Ohm fließt, so ist die an den Enden der Strecke bestehende Spannung e

$$e = i\,w \text{ Volt.}$$

Diese Beziehung gilt aber nur so lange, wie auf der Strecke keine elektromotorische Kraft (EMK) vorhanden ist. Befindet sich dort eine solche von der Größe e' Volt, und treibt sie Strom in entgegengesetzter Richtung, so gilt

$$e = i\,w + e'$$

Ersetzt man w durch $r\frac{l}{q}$ (l = Länge, q = Querschnitt des Leiters, r = Proportionalitätsfaktor, genannt spezifischer Widerstand des Leiters), so gilt

$$e = \frac{irl}{q} \text{ bzw. } e = \frac{irl}{q} + e'$$

Bei Versuch 1 ist i, r und q konstant, e und l variabel, daher würde hier entweder: $e = kl$ oder: $e = kl + e'$ gelten.

Da nun die Verlängerung von a—b in Fig. 27 in den Ursprung des Koordinatensystems einmündet, so bedeutet das, daß wenn l Null wird, d. h. bei unendlicher Annäherung der Elektroden, auch e Null wird. Das trifft aber nur zu, wenn e' = Null, also nur wenn die Beziehung $e = \frac{irl}{q}$ gilt, und zeigt uns, daß der Strom beim Durchgang durch den Elektrolyten von einer zur anderen Elektrode keine gegenelektromotorische Kraft zu überwinden hat. Da bei Versuch 1 bei Wiederholung der Messungen, nur unter Zusatz von Schwefelsäure, trotz gleichbleibendem i, l und q, e kleiner ist, so bedeutet das, daß der spez. Widerstand r der $CuSO_4$-lösung durch H_2SO_4 vermindert wird.

Auch der Versuch 2, wo $\frac{l}{q}r$ konstant, i variabel gewählt wurde, zeigt das Fehlen einer gegenelektromotorischen Kraft e'. Wie Fig. 28 lehrt, wird hier e Null, wenn i Null wird, was wieder nur beim Bestehen der Beziehung $e = \frac{irl}{q}$ zutreffen kann. Damit stimmt es denn auch überein, daß weder vor noch kurz nach dem Stromfluß das Voltmeter einen Ausschlag zeigt.

Im Gegensatz hierzu sehen wir bei Versuch 4 und 5, Fig. 30 und 31 bei Verwendung von Schwefelsäure und platinierten Elektroden, daß beim Nullwerden von l sowohl wie von i e nicht Null wird, sondern einen endlichen Wert aufweist, was darauf hindeutet, daß hier die Beziehung $e = \frac{ril}{q} + e'$ gilt, daß also in diesem Falle der Strom eine gegenelektromotorische Kraft zu überwinden hat, deren Größe e' aus den Figuren abgelesen werden kann. Sie ist gegeben durch das Stück der Ordinate, welches durch die Kurve abgeschnitten wird.

Demnach könnte man erwarten, daß wenn man an zwei getrennt in Schwefelsäure tauchende platinierte Platinbleche (ohne daß zuvor Strom hindurchgeschickt wurde) ein Voltmeter anlegt, dieses das Vorhandensein einer Spannung anzeigt. Der Versuch 4 zeigte aber, daß das nicht zutrifft. Erst wenn man einen Strom hindurchsendet, ihn unterbricht und unmittelbar darauf das Voltmeter beobachtet, zeigt dieses eine Spannung an, die erst allmählich wieder verschwindet (Versuch 5).

Es folgt hieraus, daß die Gegen-EMK nicht von vornherein vorhanden ist, sondern erst durch den Strom erzeugt wird, daß letzterer also in sich eine Bremsvorrichtung besitzt, die ihn nicht zu seiner vollen Höhe ansteigen läßt. Diese Gegen-EMK nennt man Polarisationsspannung. Wir sehen somit, daß beim Durchgang des Stromes durch Schwefelsäure an Platinelektroden eine Polarisationsspannung auftritt, beim Durchgang durch eine Kupfersulfatlösung an Kupferelektroden nicht. Eine Erklärung hierfür bringt die Betrachtung der sich während der Elektrolyse abspielenden Vorgänge. In dem System Cu/Cu SO_4/Cu geht dabei an der einen Elektrode eine bestimmte Menge Kupfer in Lösung, an der anderen wird dieselbe Menge aus der Lösung ausgeschieden. An dem vor Stromfluß herrschenden Zustande ändert sich mithin bei Stromfluß nichts, d. h. die beiden Berührungsstellen der Elektroden mit dem Elektrolyten sind vor und während der Elektrolyse ganz gleichartig, also kann auch keine Spannungsdifferenz zwischen ihnen be- oder entstehen (abgesehen von kleinen, durch Konzentrationsdifferenzen während der Elektrolyse hervorgerufenen). Der Strom transportiert nur eine gewisse Menge Kupfer von der einen zur anderen Elektrode, leistet aber keine chemische Arbeit.

In dem System Pt/H_2SO_4/Pt (Versuch 4 und 5) sind vor Stromfluß die beiden Berührungsstellen Metall/Lösung ebenfalls gleichartig und daher besteht auch hier von vornherein keine Spannungsdifferenz; aber während des Stromdurchganges entweicht an der einen Elektrode Wasserstoff, an der anderen Sauerstoff. Hier bewirkt der Strom also den chemischen Vorgang der Wasserzersetzung. Dadurch wird der Zustand der Elektroden verändert, indem diese sich mit dem einen oder dem anderen dieser Gase beladen; beide Elektroden werden verschieden, was auch eine Spannungsdifferenz zwischen ihnen bedingt, deren Vorhandensein wir unmittelbar nach der Stromunterbrechung am Voltmeterausschlag beobachteten (Versuch 5.) Das Auftreten der Polarisation ist mithin an das Stattfinden einer chemischen Veränderung geknüpft; e', die Polarisationsspannung, wird verwendet, um die für den Vollzug der chemischen Reaktion nötige Arbeit zu leisten.

Wir werden später sehen, daß ein System: Platin mit Sauerstoff beladen / Schwefelsäure/Platin mit Wasserstoff beladen ein galvanisches Element, die sog. Knallgaskette, bildet, bei welcher der +Strom an der Sauerstoffelektrode austritt, eine Kette, bei deren Betätigung sich Wasser aus seinen Elementen bildet. Wenn wir nun bei Versuch 4 und 5 Strom durch die Schwefelsäure senden, und Wasser in seine Elemente zerlegen, so wird die Elektrode, wo der +Strom

eintritt, sich mit Sauerstoff beladen, die andere mit Wasserstoff. Da nun das hierbei entstehende Wasserstoff-Sauerstoffelement, wie eben erwähnt, den Strom in entgegengesetzter Richtung treibt, so haben wir es mit einer Gegen-EMK zu tun.

Die EMK der Knallgaskette wird zu rund 1.1 Volt gefunden, wenn Platin mit den Gasen von Atmosphärendruck gesättigt ist. Wenn wir hier für die Gegen-EMK der Polarisation einen davon abweichenden, weit höheren Wert finden, so ist das ein Hinweis darauf, daß die Gase über Zwischenstoffe höheren Energiegehaltes hinweg entstehen.

Versuch 3 lehrt schließlich, insofern es einer kleineren Spannung bedarf, um unter sonst gleichen Bedingungen einen Strom derselben Stärke durch einen gegebenen Elektrolyten bei höherer Temperatur zu treiben als bei niedriger, nach $w = \frac{e}{i}$, daß mit steigender Temperatur der Widerstand des Elektrolyten sinkt.

Auch bei Versuch 6 zeigt der Verlauf der Kurve und das Vorhandensein einer Spannung nach Stromunterbrechung Polarisationsspannung an. Lehrreich ist ein Vergleich mit dem Befund von Versuch 2, wo das nicht der Fall war. Der Unterschied von Versuch 6 gegen Versuch 2 besteht nur darin, daß die Kupferanode durch eine solche aus Platin ersetzt ist. Gerade aber dadurch wird eine chemische Veränderung bei Stromfluß herbeigeführt; denn jetzt entweicht an der Platinanode Sauerstoff und entsteht freie Schwefelsäure, während an der Kathode nach wie vor Kupfer abgeschieden wird. Die Summe dieser Vorgänge kann in die Gleichung zusammengefaßt werden

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + H_2O + 2F - 2F \rightarrow Cu + 2H^{\cdot} + SO_4'' + O$$

bzw. 1) $Cu^{\cdot\cdot} + H_2O \quad \pm 2F \quad \rightarrow Cu + 2H^{\cdot} + O$

Hierdurch bildet sich während des Stromflusses ein galvanisches Element aus:

$$Cu/Cu\,SO_4 - H_2\,SO_4/Pt \text{ mit } O_2 \text{ beladen}$$

dessen Vorhandensein die nach Stromunterbrechung noch vorhandene Spannungsdifferenz verriet. Läßt man ein derartiges Element arbeiten, so spielen sich folgende Vorgänge ab:

an den Elektroden: $Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} - 2F$

$O \rightarrow O'' + 2F$

in der Lösung: $O'' + H_2O \rightleftarrows 2OH'$

$2OH' + 2H^{\cdot} \rightarrow 2H_2O$

Addiert man diese Vorgänge, so erhält man:

2) $Cu + O + 2H^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + H_2O \pm 2F$

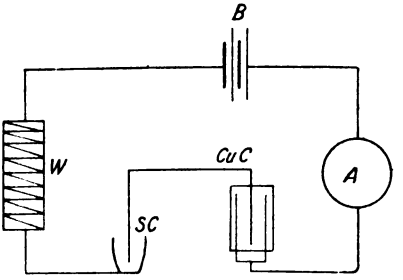
Das ist die Umkehrung der die chemische Veränderung des elektrolysierenden Stromes darstellenden Gleichung 1). Daraus ergibt sich, daß wenn der Strom chemische Wirkungen hervorrufen soll, er das Bestreben der abgeschiedenen Stoffe, sich wieder zu vereinigen, zu überwinden hat, und daß er dazu einer besonderen, durch eben dieses Wiedervereinigungsbestreben bedingten Spannung bedarf, der Polarisationsspannung. Diese wird also, wie schon oben bemerkt, verbraucht zur Leistung chemischer Arbeit und gesellt sich, wo solche erforderlich ist, bei der Elektrolyse der zur Überwindung des Widerstandes notwendigen Spannung $i\,w$ hinzu.

*2. Aufgabe. Vergleich eines Silber- und Kupfercoulometers.**

(F. **2**, 1 u. 4; **12**, 2c.)

Versuch 7.

Schaltungsskizze 5.



B Zwei Akkumulatoren.
A Ampèremeter: 0—1 Ampère.
W Schieberwiderstand. (S. 31.)
SC Silbercoulometer. (S. 20.)
CuC Kupfercoulometer. (S. 21.)

Silber- und Kupfercoulometer werden hintereinander geschaltet, nachdem der Platintiegel und die Kupferkathode genau gewogen sind. Es braucht wohl kaum darauf hingewiesen zu werden, daß letztere vor der Wägung gut gereinigt sein müssen. Über Herrichtung und Handhabung dieser Instrumente ist das Nötige auf Seite 20ff. gesagt. Als Kupfercoulometer benutzt man hier eine kleinere Form mit einem Trog von etwa 9,5 cm Höhe, 6,5 cm Breite, 5 cm Tiefe, und füllt es mit der dort für genauere Bestimmungen angegebenen alkoholhaltigen Lösung.

Durch den Regulierwiderstand wird eine Stromstärke von etwa 0.3 Ampère eingestellt und die Dauer des Stromflusses so gewählt, daß mindestens 0.3 g Kupfer abgeschieden werden.

Nach Unterbrechung des Stromes werden Platintiegel und Kupferkathode nach dem Waschen und Trocknen (S. 20) zurückgewogen.

Nach dem Gesetz von Faraday scheiden gleiche Strommengen äquivalente Mengen chemischen Stoff ab. Da bei dem Versuch Kupfer-

und Silbercoulometer hintereinander geschaltet waren, so wurden sie von gleichen Strommengen durchflossen.

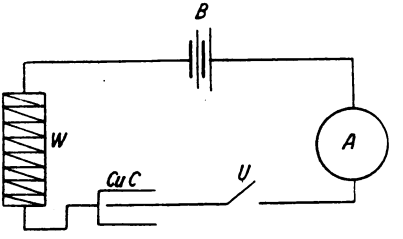
Man berechnet also, wieviel Kupfer (Äq. Gew. 31,785) dem gefundenen Silber (Äq. Gew. 107,88) äquivalent ist und vergleicht das berechnete mit dem gefundenen Kupfer. Bei sorgfältigem Arbeiten findet man letzteres um etwa 0,2 % zu niedrig. Dies entspricht dem Mindestfehler des Kupfercoulometers, der daher rührt, daß die Entstehung von Cuproionen an der Kathode beim Arbeiten an der Luft nie ganz zu vermeiden ist.

3. *Aufgabe. Eichung eines technischen Ampèremeters mit dem Kupfercoulometer.**

Versuch 8.

Schaltungsskizze 6.

B Zwei Akkumulatoren.
A Ampèremeter, möglichst ein fehlerhaftes 0—1 Ampère.
W Schieberwiderstand (S. 31).
U Stromschlüssel (S. 12).
CuC Kupfercoulometer (S. 21).



Zwischen Strommenge in Coulomb, Stromstärke in Ampère und Zeit in Sekunden besteht die Beziehung

1 Coulomb = 1 Ampèresekunde oder
3600 Coulomb = 1 Ampèrestunde.

96460 Coulomb, ein Farad oder abgekürzt ein F = 26,8 Ampèrestunden, scheiden ein Äquivalent eines chemischen Stoffes ab. Eine Strommenge von 3600 Coulomb oder einer Ampèrestunde scheidet also beim Durchgang durch ein Kupfercoulometer 1.186 g Kupfer ab. Ist der Strom z Minuten geflossen und haben sich m g Kupfer niedergeschlagen, so war die Stromstärke

$$i = \frac{60\,m}{z \cdot 1{,}186} \text{ Ampère}$$

Diese Beziehung kann man in folgender Weise zur Eichung eines Ampèremeters benutzen. Man läßt durch ein Kupfercoulometer (S. 21) unter Dahinterschaltung des zu eichenden Instrumentes eine genau bestimmte Zeit einen Strom konstanter Stärke fließen, indem man vermittels des Regulierwiderstandes dafür sorgt, daß während der

ganzen Zeit der Zeiger auf einem bestimmten Teilstrich der Skala unverändert einsteht.

Die Coulometerkathode wird vorher und nachher — nach dem Waschen und Trocknen — gewogen. Es werden etwa 3 Messungen gemacht, indem man den Zeiger des Ampèremeters z. B. auf die den Stromstärken von 0.2, 0.5 und 1 Ampère entsprechenden Skalenteile einstehen läßt. Das Instrument wird dann entsprechend den gefundenen Werten korrigiert. Am besten verfährt man so, daß man auf Millimeterpapier zwei aufeinander Senkrechte *a b* und *a c* wie in Fig. 32 zeichnet. Auf diesen trägt man die Stromstärken nach einem gleichen Maßstab ab. Zeigte nun z. B. das Cu-Coulometer eine Stromstärke von 0.18 Ampère an, während die Nadel des Strommessers auf 0.2 Ampère stand, so zieht man bei 0.2 der Ordinate *a b* eine Parallele zu *a c*, bei 0.18 der Abszisse *a c* eine Parallele zu *a b*. Sie schneiden sich im Punkte *e*. Genau so verfährt man mit den übrigen Bestimmungen und erhält durch Verbindung der Punkte *e* eine Kurve *a d*. Die korrigierten Werte für die Stromstärken erhält man dann in der Weise, daß wenn die Ordinaten die Angaben des Strommessers darstellen, man jeweils durch sie eine Parallele zu *a c* bis zum Schnittpunkte mit *a d* zieht und von hier eine Senkrechte auf *a c* fällt, deren Treffpunkt die korrigierte Stromstärke darstellt. Über die zu wählende Größe der Kathode s. S. 22.

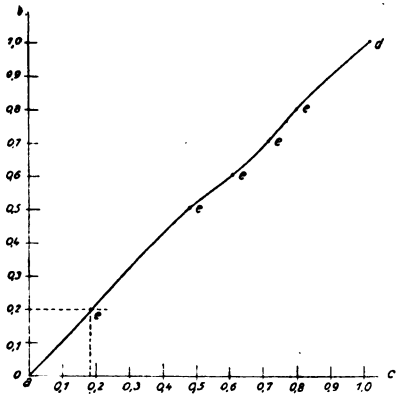


Fig. 32

Vor Beginn eines jeden Versuches wird zunächst die ungewogene ev. mit Salpetersäure gereinigte Kathode in das Coulometer eingesetzt, und die Stromstärke auf den gewünschten Betrag einreguliert. Nun wird die Kathode herausgenommen, gewaschen und gewogen. Danach kann der Versuch beginnen, denn nun wird gleich zu Beginn des Stromflusses die gewünschte Stromstärke vorhanden sein, wenn man sonst nichts geändert hat. Man setzt also die gewogene Kathode bei geöffnetem Stromschlüssel ein, nimmt die Uhr zur Hand und schließt den Strom mittels des Schlüssels in einem bestimmten Zeitmoment, öffnet wieder nach bestimmter Zeit und wägt die rasch aus dem Elektrolyten entfernte, abgespülte und getrocknete Kathode zurück.

Die Dauer des Versuchs wird so gewählt, daß die während der-

selben abgeschiedene Kupfermenge mit einer im Vergleich zum Ablesungsfehler des Strommessers hinreichenden Genauigkeit wägbar ist.

*4. Aufgabe. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.**

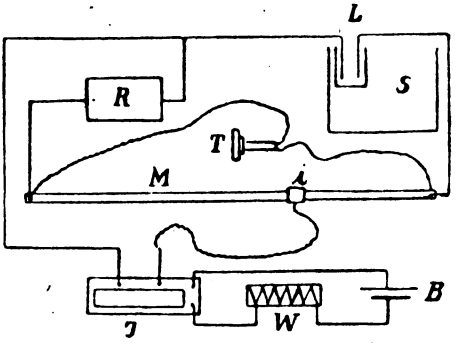
[F. **6**, 2a, b, d.]

Lösungen: $^{n}/_{50}$-KCl-lösung (1.49 g im Liter).
$^{1}/_{10}$-molare Bernsteinsäurelösung (11.8 g im Liter).
Konzentrierte Schwefelsäure.

Die Temperatur des Thermostaten wird genau auf 25° reguliert (s. S. 35).

Schaltungsskizze 7.

B Akkumulator.
W Regulierwiderstand 0.5 Ampère, 100 Ohm.
J Funkeninduktorium (S. 34).
M Meß- oder Gefällsdraht (S. 34).
R Widerstandssatz (S. 32).
T Telephon (S. 34).
L Leitgefäß (S. 34).
S Thermostat (S. 35).



Diese Schaltung ist der sonst gebräuchlichen, bei welcher die Anschlüsse des Telephons und die Zuleitungen vom Induktor gegen sie vertauscht sind, hier vorzuziehen. Da der Widerstand des Meßdrahtes nämlich gegen den zu messenden Widerstand relativ klein ist, wird die Stromverteilung in der Verzweigung eine günstigere und die Genauigkeit der Messung größer.

Versuch 9. Bestimmung der Widerstandskapazität der Leitgefäße.

Das gereinigte Leitgefäß (Fig. 22b S. 34) wird mit der $^{1}/_{50}$ n K Cl-lösung ausgespült und dann soweit damit gefüllt, daß sich die Elektroden vollständig in der Lösung befinden. Dann wird es in den Thermostaten gehängt und die Verbindung mit den Leitungsdrähten nach *Schaltungsskizze 7* hergestellt. Nachdem der Akkumulator an die primäre Spule des Induktoriums angeschaltet und die Feder des Unterbechers in Schwingung versetzt ist, gehen von der sekundären

Spule Wechselströme durch die Wheatstonsche Brückenkombination, welche in unserem Aufbau vorliegt, die sich durch ein hörbares Geräusch im Telephon zu erkennen geben. Unter beständigem Hin- und Herschieben des Gleitkontaktes i werden nun in dem Widerstandssatz R Widerstände eingeschaltet (resp. Stöpsel herausgenommen), während man gleichzeitig das Telephon ans Ohr hält. Es wird dabei die Erscheinung auftreten, daß wenn bei diesem Hin- und Herschieben der Schleifkontakt an einer bestimmten Stelle der Meßbrücke vorbeikommt, ein Tonminimum auftritt. Durch entsprechende Regulierung des Widerstandssatzes sucht man dieses möglichst in die Mitte der Brücke zu verlegen und bestimmt dann seine Lage genau. Zu diesem Zwecke sucht man, da die genaue Feststellung des Minimums selbst meist nicht tunlich ist, auf der Meßbrücke die Stellen auf, an denen der Kontakt sich befindet, wenn eben der Ton zum Minimum herabsinkt und vom Minimum wieder anschwillt. Die Mitte zwischen beiden Stellungen notiert man als Lage des Tonminimums. Teilt die Stelle des Tonminimums den Meßdraht im Verhältnis $\frac{a}{b}$ (a rechts), so ist w der Widerstand der Chlorkaliumlösung, wenn R der eingeschaltete Widerstand des Rheostaten ist

$$w = \left[R \frac{a}{b} \right] = x \text{ Ohm.}$$

Man wiederholt die Messung für etwa 2 etwas veränderte Beträge von R und nimmt aus den dabei gefundenen w-Werten das Mittel. — Für den Widerstand w eines Elektrolyten gilt ganz allgemein:

$$1) \quad w = r \frac{l}{q}$$

wo l die Länge in cm, q den Querschnitt in qcm und r bei gegebener Temperatur eine von der Natur und Konzentration des Elektrolyten abhängige Konstante bedeutet, die man den spezifischen Widerstand nennt. Dessen reziproker Wert $\frac{1}{r} = \varkappa$ heißt spezifisches Leitungsvermögen

$$2) \quad \varkappa = \frac{1}{w} \cdot \frac{l}{q}$$

Für unseren Elektrolyten, die $^{n}/_{50}$-KCl-lösung, ist nun $\varkappa$ durch besondere von F. Kohlrausch ausgeführte genaue Messungen bekannt; es beträgt für 25° C 0.002765 reziproke Ohm. Da w zu x Ohm gefunden wurde, so ergibt sich mit Hilfe von Gleichung 2)

$$\frac{l}{q} = 0.002765 \; x = C$$

So haben wir durch unseren Versuch das Verhältnis der Leiterdimensionen für das Widerstandsgefäß gefunden, was uns durch unmittelbare räumliche Abmessung nicht möglich wäre. Dieses Verhältnis nennt man die Widerstandskapazität des Gefäßes.

Versuch 10. Spezifische Leitfähigkeit von Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Man mißt nacheinander in der beschriebenen Weise die Widerstände der in der Übersicht 1 verzeichneten Gemische von Wasser und konzentrierter Schwefelsäure und trägt die erhaltenen Resultate als w in die dritte Horizontalreihe ein. Unmittelbar nach der Messung wird dem Widerstandsgefäß 1 ccm entnommen und mit n-Natronlauge titriert. Die Anzahl der davon gebrauchten ccm ist gleich der Anzahl Gramm-Äquivalente Schwefelsäure, welche sich in einem Liter der gemessenen Lösung befanden; sie werden direkt in die zweite Horizontalreihe gesetzt. In die vierte kommen dann die Daten, die sich für die spezifische Leitfähigkeit der einzelnen Lösungen nach

$$\varkappa = \frac{1}{w}\frac{l}{q} = \frac{1}{w} C \left(bzw. = \frac{1}{w} \times 0.002765 \right)$$

berechnen.

Die Ergebnisse werden in ein Koordinatensystem eingetragen, indem man die Anzahl Grammäquivalente H_2SO_4 im Liter als Abszissen, die spezifische Leitfähigkeit als Ordinaten benutzt.

Übersicht 1.

	Kubikzentimeter										
H_2O konz. H_2SO_4	20 0	19 1	18 2	17 3	16 4	15 5	13 7	9 11	6 14	3 17	0 20
Grammäquivalente: H_2SO_4 in 1 Liter											
w											
$\varkappa$											

Es ergibt sich dann folgende Fig. 33:

Dieselbe zeigt deutlich, daß die spezifische Leitfähigkeit der Schwefelsäurelösungen von dem sehr kleinen Wert des Wassers an anfangs steigt, durch einen für etwa 4 n-H_2SO_4 geltenden Höchstwert geht und dann wieder nach dem sehr geringen Wert für wasserfreie Schwefelsäure herabsinkt.

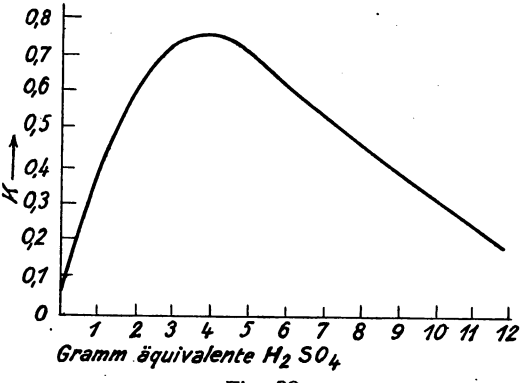


Fig. 33

Versuch 11. Molare und Äquivalentleitfähigkeit und Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure.

Unter molarer Leitfähigkeit eines in Lösung befindlichen Elektrolyten versteht man diejenige Leitfähigkeit, welche ein Quantum der Lösung besitzt, in dem sich ein Mol des Elektrolyten befindet, für den Fall, daß man dieses Quantum zwischen zwei 1 cm entfernte planparallele Elektroden bringt.

Ist $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, welche in φ ccm ein Mol des Elektrolyten gelöst enthält, so ist die molare Leitfähigkeit $\Lambda = \varkappa \varphi$

Die Äquivalentleitfähigkeit ist nach derselben Formel zu berechnen, nur bedeutet dann φ diejenige Anzahl ccm, in denen 1 Grammäquivalent gelöst ist.

Wir wollen die molare Leitfähigkeit der Bernsteinsäure in verschieden konzentrierten Lösungen ermitteln. Da es sich hierbei um Lösungen von erheblichem Widerstand handelt, so benutzen wir das Leitgefäß Fig. 22a Seite 34 mit nahe gestellten Elektroden und bestimmen zunächst in der aus Seite 53 beschriebenen Weise dessen Widerstandskapazität. Sie sei C_1. — Danach werden mit einer 10 ccm Pipette zweimal genau 10 ccm $^1/_{10}$-molarer Bernsteinsäurelösung in das — natürlich zuvor gereinigte und getrocknete — Leitgefäß eingefüllt und der Widerstand bestimmt. Nun nimmt man mit derselben Pipette 10 ccm heraus, füllt mit einer zweiten 10 ccm Wasser nach und mißt nach gutem Durchmischen abermals den Widerstand dieser nunmehr $^1/_{20}$-molaren Lösung. Indem man in dieser Weise fortfahrend immer 10 ccm der gemessenen Lösung durch 10 ccm Wasser ersetzt, kommen nacheinander weiter $^1/_{40}$-, $^1/_{80}$-, $^1/_{160}$-, $^1/_{320}$-, $^1/_{640}$-, $^1/_{1280}$-, $^1/_{2560}$-molare Lösungen zur Widerstandsbestimmung. Das zum Verdünnen zu benutzende Leitfähigkeitswasser[1]

[1] Dessen Bereitung geschieht folgendermaßen: Man destilliert mindestens 5—10 Liter gewöhnliches destilliertes Wasser durch einen Zinnkühler in eine sorgfältig gereinigte Flasche aus dem chemisch besonders widerstandsfähigen grünen Flaschenglase und saugt durch das Destillat mindestens 24 Stunden lang mit der Saugpumpe einen Strom von Luft, die man zuvor über frischen gekörnten Natronkalk leitet. Dieser befindet sich in einem etwa 1 m langen, 1,2 bis 1,5 cm weiten Glasrohr zwischen Pfropfen aus reinster Watte. So befreit man das Wasser tunlichst von gelöster Kohlensäure. Es zeigt dann eine spezifische Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-5} bis 10^{-6} und wird in der Flasche aufbewahrt, indem man diese mit einem gut gereinigten, doppelt durchbohrten Korke verschließt, durch den 2 Glasrohre, ähnlich wie bei einer Spritzflasche, gehen. Vor das Eintrittsrohr der Luft legt man ein kurzes, wieder mit Wattepfropfen versehenes Natronkalkrohr, während man das andere Rohr bei Nichtgebrauch mit einem locker darüber befestigten Reagensglas abschließt.

befindet sich in hinreichender Menge in einem Kölbchen, welches in dem Thermostaten hängt, damit es, schon ehe es zum Verdünnen Verwendung findet, die Temperatur von 25° C angenommen hat. Die Resultate werden nach Art der Übersicht 2 zusammengestellt.

Übersicht 2.

Molarität der Lösung	φ	w	$\varkappa = \frac{1}{w} C_1$	$\Lambda = \varkappa \varphi$	$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda \infty}$	$\frac{\Lambda^2 1000}{\varphi (\Lambda \infty - \Lambda) \Lambda \infty}$
$^1/_{10}$	10000					
$^1/_{20}$	20000					
$^1/_{40}$	40000					
u. s. f.	u. s. f.					

Die Ergebnisse werden zeigen, daß $\varkappa$, die spezifische Leitfähigkeit nicht proportional der Verdünnung, sondern langsamer abnimmt (sonst müßte z. B. $\varkappa$ für $^1/_{10}$-molare Säure doppelt so groß sein wie für $^1/_{20}$-molare), und daß Λ nicht konstant ist, sondern mit der Verdünnung größer wird, trotzdem doch dieses Λ diejenige Leitfähigkeit ist, die beobachtet wird, wenn für den Stromtransport über die Strecke von 1 cm gerade 1 Grammol zur Verfügung steht. Daraus ist zu schließen, daß nicht immer dieses gesamte Grammol, sondern nur ein Bruchteil für den Stromtransport in Betracht kommt, der mit fortschreitender Verdünnung immer größer wird. Eine Erklärung findet diese Erscheinung in der Annahme der elektrolytischen Dissoziation. Wie ja alle Elektrolyte, so zerfällt unsere Bernsteinsäure in wässriger Lösung in Ionen:

$$C_2 H_4 COOH\,COOH \rightleftarrows C_2 H_4 COOH\,COO' + H'$$

Dieser Zerfall ist kein vollständiger, sondern ein umkehrbarer, d. h. in Lösungen nicht zu großer Verdünnung zerfällt nicht die gesamte gelöste Säure, sondern nur ein Bruchteil; es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem sowohl nicht dissoziierte Säure als auch Ionen nebeneinander in bestimmtem Mengenverhältnis dauernd bestehen. Dieser Zerfall schreitet nun mit steigender Verdünnung immer weiter voran, so daß in 10000 ccm einer $^1/_{10}$-molaren Lösung weniger Ionen vorhanden sind als in 100 000 einer $^1/_{100}$-molaren, trotzdem in beiden sich je ein Mol Säure befindet. Da nur die Ionen für den Stromtransport in Betracht kommen, so wird, wenn wir dem Strom zum Zurücklegen einer Strecke von 1 ccm jeweils 1 Mol Säure anbieten — einmal in konzentrierter, ein andermal in verdünnter Lösung — im

letzteren Falle die Leitfähigkeit dieses einen Mols, die molare Leitfähigkeit, größer sein müssen als im ersten, weil ein größerer Bruchteil $= \gamma$ dieses Mols in Ionen zerfallen ist; γ nennt man den Dissoziationsgrad. Diese Erscheinungen sind bei allen Elektrolyten qualitativ die gleichen. Λ steigt nicht proportional der Verdünnung, sondern langsamer und erreicht einen Maximalwert bei unendlicher Verdünnung, der mit Λ_∞ bezeichnet wird und für unsere Säure von Wi. Ostwald[1] zu 356 angegeben wird. Bei solcher Verdünnung ist dann der Zerfall ein vollständiger geworden: $\gamma = 1$ und es gilt $\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$.

Mit Hilfe dieses Λ_∞ werden die Quotienten in der letzten Vertikalreihe der Übersicht 2 für die verschieden verdünnten Lösungen ausgerechnet. Sie ergeben nahezu eine Konstante, weshalb man diesen Quotienten die Dissoziationskonstante des betr. Elektrolyten nennt; sie ist ein zahlenmäßiger Ausdruck für die Stärke der Säure. (Ableitung F. **6**, 2d.)

Versuch 12. Ermittelung der chemischen Konstitution durch Leitfähigkeitsmessungen.

Nitro- und Pseudonitroverbindungen (A. Hantzsch).

Lösungen: I. $^1/_{10}$-molare Lösung von Nitroäthan (7,5 g i. 1 Liter) 30 ccm genügen für den Versuch.
II. $^n/_{10}$-Natronlauge.
III. $^n/_{10}$-Salzsäure.

I und II werden vor dem Beginn des Versuches auf 0° C gekühlt.

10 ccm I werden in das Leitgefäß für Messung großer Widerstände (S. 34 Fig. 22a) gefüllt und nur roh der Widerstand bestimmt, der sich als sehr groß erweist. Das Meßgefäß steht hierbei in einem mit Eis und Wasser gefüllten Behälter. Nun läßt man 10 ccm II einfließen und bestimmt nach gutem Durchmischen zu Anfang alle halben Minuten, später alle 1 bis 2, und, wenn die Änderungen gering werden, alle 10 Minuten den Widerstand, bis derselbe konstant geworden ist. Man tut gut, vor Beginn dieses Versuches den Widerstand eines Gemisches von 10 ccm I und 10 ccm II roh zu bestimmen, um ungefähr zu ermitteln, wieviel Ohm im Widerstandssatz

[1] Zeitschr. f. phys. Chem., **3**, 282 (1889).

bei bestimmter Stellung des Schleifkontakts des Gefällsdrahtes eingeschaltet werden müssen, wenn das Telephon schweigt, damit man bei der Ausführung der endgültigen Messungsreihe alsbald nach dem Mischen eine Ablesung machen kann.

Darauf bringt man das Leitgefäß in den 25° C warmen Thermostaten. Nachdem der Inhalt dessen Temperatur angenommen hat, gibt man 10 ccm III hinzu und bestimmt in derselben Weise wie oben in bestimmten Zeitintervallen den Widerstand, bis er konstant geworden ist. — Schließlich wird das Leitgefäß gereinigt und bei 25° C der Widerstand eines Gemisches von 10 ccm II, 10 ccm III und 10 ccm H_2O gemessen.

Die Resultate werden in den Übersichten 3 und 4 zusammengestellt.

Übersicht 3.

10 ccm I + 10 ccm II
Temperatur 0° C

Minuten nach Beginn des Mischens	W

Übersicht 4.

(10 ccm I + 10 ccm II) + 10 ccm III
Temperatur 25° C

Minuten nach Beginn des Mischens	W

W nimmt in beiden Fällen mit der Zeit zu, resp. die Leitfähigkeit ab.

Erläuterung. Nitroäthan hat die Konstitutionsformel CH_3-CH_2-NO_2 und besitzt demzufolge kein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom. Trotzdem geht es in ein Natriumsalz der empirischen Zusammensetzung $C_2H_4NO_2Na$ über, wenn man es mit der hinreichenden Menge Natronlauge zusammenbringt, verhält sich also wie eine Säure. Deshalb nimmt man an, daß das Nitroäthan in folgender, der obigen isomeren Form, dem Pseudonitroäthan auftreten kann, welche dann im Natriumsalz vorläge, CH_3-CH=NOOH. Diese Pseudoform kommt nun dem reinen in Wasser gelösten Nitroäthan nicht zu, sonst müßte es als eine Säure den Strom leiten, während wir doch feststellten, daß es praktisch ein Nichtleiter ist. Es müssen sich mithin bei der Einwirkung von Natronlauge nacheinander folgende Vorgänge abspielen:

a) $CH_3-CH_2NO_2 \rightarrow CH_3-CH=NOOH$

b) $CH_3-CH=NOOH + NaOH \rightarrow CH_3-CH=NOONa + H_2O$

b) verläuft als Neutralisationsvorgang erfahrungsgemäß momentan; wenn das auch mit der Umwandlung a) der Fall wäre, dann müßte auch sofort nach dem Mischen äquivalenter Mengen von Nitroäthan und Natronlauge der Widerstand einen unveränderlichen Wert besitzen, nämlich denjenigen einer äquivalenten Nitroäthannatriumlösung. Unser Versuch lehrt aber, daß er zunimmt. Das kann nur so erklärt werden, daß a) nicht momentan verläuft. Dann kann in jedem Zeitmoment nur soviel Na OH verschwunden sein, wie sich Nitroäthan in Pseudonitroäthan umgewandelt hat, sodaß, solange sich letztere Umwandlung noch nicht vollständig vollzogen hat, ein Gemisch von Na OH und Nitroäthannatrium zur Messung gelangt, welches wegen der großen Wanderungsgeschwindigkeit der OH'ionen einen geringeren Widerstand besitzt als eine äquivalente Lösung von Nitroäthannatrium allein, wie sie nach vollendetem Verlauf des Prozesses vorliegt.

Setzen wir andererseits zu einer reinen Nitroäthannatriumlösung eine äquivalente Menge HCl, so spielen sich nacheinander folgende Reaktionen ab:

$$\text{c)}\quad CH_3\text{-}CH{=}NOONa + HCl \rightarrow NaCl + CH_3\text{-}CH{=}NOOH$$

$$\text{d)}\quad CH_3\text{-}CH{=}NOOH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2$$

c) verläuft momentan, nicht aber d). Wir haben also sofort nach dem Mischen eine Lösung mit äquivalenten Mengen von Chlornatrium und Pseudonitroäthan. Letzteres, welches als Säure eine gewisse aber nur kleine Leitfähigkeit besitzt, geht mit der Zeit in das nichtleitende Nitroäthan über, während sich die Konzentration des NaCl nicht ändert. Aus diesem Grunde muß mit der Zeit die Leitfähigkeit des Gemisches ab-, der Widerstand zunehmen, bis derselbe nach endgültigem Vollzug der Reaktion einen maximalen konstanten Wert, nämlich den der Na Cl-lösung angenommen hat. Dieser Wert muß gleich demjenigen sein, den wir an einer durch Mischung von 10 ccm H_2O, 10 ccm $^n/_{10}$ Na OH und 10 ccm $^n/_{10}$ HCl erhaltenen Lösung messen.

Bei der Umwandlung $CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2 \underset{d)}{\overset{a)}{\rightleftarrows}} CH_3\text{-}CH{=}NOOH$

verläuft a) schneller als d) bei gleicher Temperatur. Deshalb führten wir den ersten Versuch bei 0°, den zweiten bei 25° aus.

Versuch 12a. Konduktometrische Maßanalyse (Anhang S. 240).

5. *Aufgabe. Elektromotorische Kräfte.*

a) Bestimmung der elektromotorischen Kraft (EMK) nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode.

Versuch 13. Messung mit Gefällsdraht, Galvanometer und Voltmeter.* (F. 1, 2.)

Es werden folgende Elemente benutzt:

1. Das Bunsen-Element: Ein Standglas mit 8- bis 10-prozentiger Schwefelsäure, in welchem ein amalgamierter Zinkzylinder steht. In diesen setzt man konzentrisch eine poröse Tonzelle mit 65- bis 70-prozentiger Salpetersäure, in welche eine Kohlenplatte taucht.

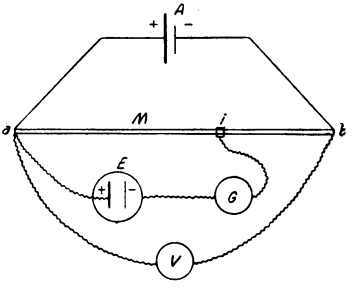
2. Das Leclanché-Element: Ein amalgamierter Zinkstab taucht in 10-prozentige Salmiaklösung in einem Glasgefäß, in welchem eine mit einem zusammengepreßten Gemenge von Braunstein und Grafit angefüllte, eine Kohlenplatte als Elektrode führende Zelle aus porösem Ton steht.

3. Das Daniell-Element: In einem mit etwa 1- normaler Kupfervitriollösung gefüllten Standglas steht ein Zylinder aus Kupferblech. In diesen ist konzentrisch eine mit etwa 1- normaler Zinksulfatlösung beschickte poröse Tonzelle gesetzt, in welche ein Zinkstab taucht.

Die EMK jedes dieser Elemente wird nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode mit folgender Anordnung bestimmt:

Schaltungsskizze 8.

M Gefällsdraht (S. 34) mit Schleifkontakt *i*.
A ein Akkumulator (Bleisammler) durch *M* geschlossen.
E das galvanische Element, dessen EMK gemessen werden soll. Sie sei = *E*.
G Galvanometer.
V Voltmeter 0 bis 3 Volt.



Element *E* und Akkumulator *A* werden mit den gleichnamigen Polen gegeneinander geschaltet und der Schleifkontakt *i* so geschoben, daß das Galvanometer *G* keinen Ausschlag gibt; dann fließt durch *a E G i* kein Strom und die EMK des Elementes *E* wird durch das Spannungsgefälle von *a* nach *i* = $\varepsilon\ (a - i)$ gerade kompensiert. $E = \varepsilon\ (a - i)$.

Bezeichnet man das Spannungsgefälle von a nach b entsprechend mit $\varepsilon\ (a—b)$ und die Widerstände zwischen a und i bzw. a und b mit $w\ (a — i)$ und $w\ (a — b)$, so besteht die Beziehung

$$\frac{\varepsilon\ (a—b)}{\varepsilon\ (a—i)} = \frac{w\ (a—b)}{w\ (a—i)}$$

Ist der Gefällsdraht vollständig gleichmäßig, so gilt für die Drahtlängen zwischen a und i, bzw. a und b : $l\ (a — i)$ bezw. $l\ (a — b)$

$$\frac{l\ (a—b)}{l\ (a—i)} = \frac{w\ (a—b)}{w\ (a—i)}$$

$$\text{und } \frac{\varepsilon\ (a—b)}{\varepsilon\ (a—i)} = \frac{l\ (a—b)}{l\ (a—i)}$$

$\varepsilon\ (a — b)$ wird durch das Voltmeter angezeigt und sei $= V$. Dann gilt

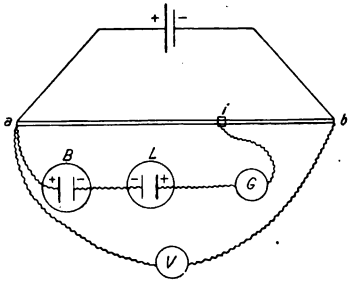
$$\varepsilon\ (a—i) = V\frac{l\ (a—i)}{l\ (a—b)} = E.$$

Besitzt der Gefällsdraht eine genaue Einteilung, so ergibt sich die gesuchte EMK, wenn man die Voltmeterangabe mit dem Längenverhältnis multipliziert, für welches Kompensation vorhanden ist.

In der beschriebenen Weise bestimmt man zunächst die EMK des Leclanché- und des Daniell-Elements.

Bei der benutzten Anordnung nennt man A die kompensierende EMK. Diese muß immer größer sein als die des zu messenden Elements. Das Bunsenelement besitzt nun eine EMK, welche der des Bleiakkumulators sehr nahe kommt. Um sie zu bestimmen, müßten wir als kompensierende EMK 2 Akkumulatoren nehmen, was indessen leicht zu einer zu starken Erhitzung des Gefällsdrahtes führen würde. Deshalb benutzt man hier folgende Anordnung:

Schaltungsskizze 9.



Man schaltet in den Galvanometerstromkreis Bunsen-Element B mit der EMK $= B$ und Leclanché-Element L mit der EMK $= L$ gegeneinander und B gegen den Akkumulator A. Verschiebt man den Schleifkontakt wieder derart, daß das Galvanometer keinen Ausschlag gibt, so gilt

$$B — L = \frac{V\,l\,(a—i)}{l\,(a—b)};\quad B = \frac{V\,l\,(a—i)}{l\,(a—b)} + L.$$

Versuch 14. Klemmspannung.*

(F. 1, 2.)

Es wird ein Daniell-Element folgender, etwas abgeänderter Form (Fig. 34) zusammengestellt.

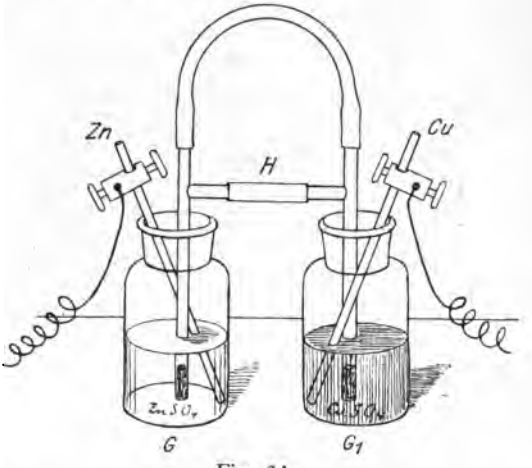


Fig. 34

G und G_1 sind zwei weithalsige Fläschchen von etwa 50 ccm Fassungsvermögen. Das eine nimmt eine normale Lösung von Kupfersulfat und einen Kupferstab, das andere eine normale Lösung von Zinksulfat und einen Zinkstab auf. Die Flüssigkeiten sind durch den mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung gefüllten elektrolytischen Stromschlüssel H (S. 19) verbunden.

Dieses Daniell-Element D_2 unterscheidet sich von dem bei Versuch 13 benutzten D_1 hauptsächlich dadurch, daß bei ihm die beiden Lösungen nur durch die schmale und lange Röhre des Hebers in Verbindung stehen, bei D_1 aber durch die zahllosen und kurzen Porenkanäle der Tonzelle, deshalb ist der innere Widerstand von D_2 wesentlich größer als derjenige von D_1.

Bestimmt man in derselben Weise wie bei Versuch 13 die EMK von D_2, so wird angenähert derselbe Wert gefunden wie für D_1, weil der in beiden Elementen sich abspielende chemische Vorgang der gleiche ist und durch diesen im wesentlichen die EMK bestimmt wird. — Schaltet man aber einmal an D_1, ein andermal an D_2 direkt ein und dasselbe Voltmeter mit einem nicht zu großen inneren Widerstand, so werden die Angaben nicht übereinstimmen, D_2 wird einen geringeren Ausschlag veranlassen. Das kommt daher, daß ein Voltmeter nicht ohne weiteres die EMK, sondern nur die Spannung anzeigt, welche verbraucht wird, wenn der Strom von der einen Klemme des Instrumentes durch dessen Drahtwindungen zur anderen fließt.

Diese nennt man Klemmspannung Kl. Unter Klemmspannung eines Elementes versteht man denjenigen Teil der EMK, welcher außerhalb desselben zur Verwendung kommt.

Wenn an das Daniell-Element das Voltmeter angelegt wird, so entsteht ein Stromkreis. Denken wir uns diesen durch den Kreis in Fig. 35 dargestellt.

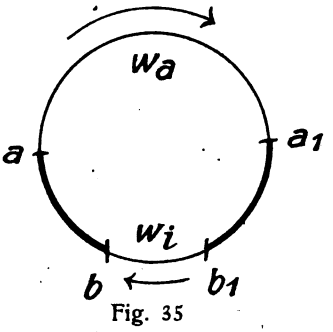


Fig. 35

a und a_1 seien die beiden Klemmen des Voltmeters, b und b_1 die beiden Pole des Elements. Der Widerstand des Voltmeters sei w_a, der des Elements w_i, der der Verbindungsdrähte praktisch Null. Durch den gesamten Kreis wird der Strom mit EMK Volt gedrückt und ist infolgedessen $i = \frac{EMK}{w_a + w_i}$ Ampère. Ein Teil von EMK, $Kl = i\,w_a$, wird gebraucht, wenn der Strom von a nach a_1 fließend den Widerstand w_a überwindet, der Rest $e = i\,w_i$, wenn er von b_1 nach b fließend den Widerstand w_i überwindet; er geht stets als Wärme verloren.

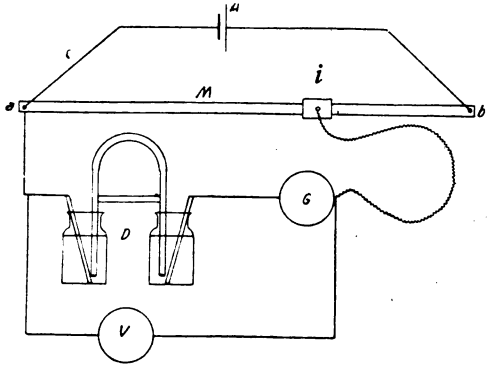
Es ergibt sich hiernach $EMK = e + Kl$ oder $Kl = EMK - i\,w_i$

Andererseits ist $\frac{Kl}{EMK} = \frac{i\,w_a}{i(w_i + w_a)}$, $Kl = EMK\,\frac{w_a}{w_a + w_i}$

Das Voltmeter, welches eben nur Kl mißt, muß bei D_2 eine erheblich unter der EMK liegende Spannung anzeigen, wenn sein Widerstand im Verhältnis zu dem des Elementes bei dem besonderen Bau desselben klein ist. Man kann praktisch wie bei D_1 die EMK von Gebrauchselementen aus dem Grunde mit einem Voltmeter angenähert bestimmen, weil dann das Umgekehrte zutrifft.

Genau läßt sich unter Benutzung eines Voltmeters die EMK nur dann ermitteln, wenn das Element, trotzdem das Voltmeter angeschaltet ist, keinen Strom liefert. Das gelingt mit der Anordnung der *Schaltungsskizze 10.*

Schaltungsskizze 10.



Man verschiebt den Schleifkontakt i solange, bis der Stromzeiger G auf Null steht. Der Strom, welcher jetzt von a über M nach i fließt, wird durch dieselbe Spannung bewegt wie derjenige, welcher von a über V nach i gelangt. Diese Spannung zeigt das Voltmeter V an. Sie ist aber auch gleich

der EMK des Daniell-Elementes, weil sie diese, wenn in *G* kein Strom fließt, gerade kompensieren muß. Also zeigt in diesem Falle das Voltmeter auch die EMK des Daniell an. Der Strom, der natürlich auch hier nötig ist, um das Voltmeter zum Ausschlag zu bringen, wird nicht von *D*, sondern von *A* geliefert.

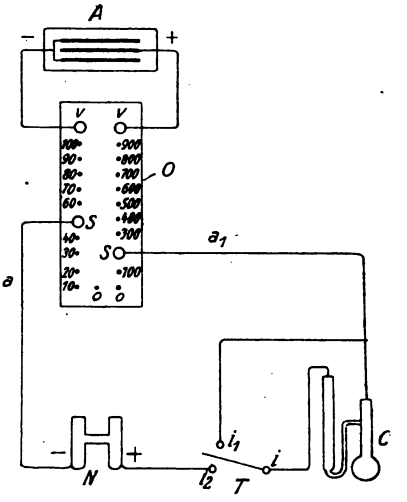
Die Anordnung in *Schaltungsskizze 10* unterscheidet sich von der in *8* einzig und allein dadurch, daß das Voltmeter nicht an *a* und *b*, sondern an *a* und *i* angeschlossen ist. Nach *Nr. 8* müssen wir die Voltmeterangaben mit dem Verhältnis der Drahtlängen $\frac{a-i}{a-b}$ multiplizieren, um die EMK zu bekommen, nach *Nr. 10* dagegen lesen wir die EMK direkt am Voltmeter ab. Das ist natürlich einfacher, weil dann der Gefällsdraht gar keiner Einteilung bedarf und infolgedessen auch genauer, weil man, nicht wie nach *Nr. 8*, von etwaigen Fehlern in der Einteilung des Gefällsdrahtes abhängt. Wenn trotzdem bei Versuch 13 die Anordnung der *Nr. 8* benutzt wurde, so geschah das, um mit dem Prinzip der Kompensationsmethode vertrauter zu machen.

Versuch 15. Messung mit Dekadenrheostat, Kapillarelektrometer und Normalelement.*

(F. 8, 1.)

Bei der in Versuch 13 und 14 befolgten Anwendung der Kompensationsmethode ist man auf die Genauigkeit der Voltmeterangaben angewiesen. Man kann sich aber davon unabhängig machen, wenn man als Spannungsnormale ein galvanisches Element benutzt, welches, wenn man es nach einer bestimmten Vorschrift hergestellt hat, auch eine ganz bestimmte, genau bekannte EMK besitzt. Man ermittelt dann die an den Enden des Gefällsdrahtes bestehende Spannung des kompensierenden Stromes nicht mit dem Voltmeter, sondern mittels jenes Normalelementes. Damit diese während der Messung der EMK unbekannter Elemente konstant bleibt, muß der Gefällsdraht einen erheblichen Widerstand besitzen. Dies ist bei dem Ostwaldschen Dekadenrheostaten der Fall. Bei demselben handelt es sich also im Grunde genommen auch um einen Gefällsdraht, nur daß derselbe in seiner Länge nicht geradlinig aufgespannt, sondern in bestimmten Widerstandseinheiten auf einzelne Röllchen aufgewickelt ist. Zufolge dieser besonderen Einrichtung läßt sich hier die zur Kompensation benötigte Spannung nicht kontinuierlich, sondern nur sprungweise abzweigen. Als Nullinstrument wird weiter an Stelle des Galvanometers ein Kapillarelektrometer benutzt.

Schaltungsskizze 11.



O Ostwaldscher Dekadenrheostat (Fig. 21 S. 32).

C Kapillarelektrometer mit Taster *T* (Fig. 15 u. 16 S. 28).

A Ein Bleisammler.

N Cadmium-Normalelement (Fig. 7 S. 18).

Der Bleiakkumulator *A* ist an die beiden Klemmen *v*, *v* des Rheostaten angeschlossen, so daß er durch dessen Gesamtwiderstand kurz geschlossen ist. Da letzterer 1000 Ohm und die Elektromotorische Kraft des Akkumulators ca. 2 Volt beträgt, so fließt jetzt nach dem Ohmschen Gesetz: $Ampère = \frac{Volt}{Ohm}$ ein Strom von nur etwa 2 Milliampère (der geringe innere Widerstand des Akkumulators kann für diese ungefähre Schätzung der Stromstärke unberücksichtigt bleiben). Man kann infolgedessen den Akkumulator während des Versuches dauernd angeschlossen lassen.

Zwischen den beiden Anschlußklemmen *v v* besteht nun ein bestimmter Spannungsunterschied *E*.

Wir ermitteln zunächst diesen, indem wir das Cadmium-Normalelement *N* (s. S. 18) mit der bekannten EMK von 1.0183 Volt mit dem Kapillarelektrometer in einen von zwei Stöpseln *s s*, die auf Stifte gesetzt werden, ausgehenden Zweigstromkreis schalten, den Cadmiumpol gegen den Bleipol des Akkumulators, und den Widerstand *w* bestimmen, der zwischen den beiden Stöpseln vorhanden sein müßte, wenn in dem Zweigstromkreis kein Strom fließt. Es gilt dann

$$E = \frac{1000 \cdot 1{,}0183}{w}$$

Das Elektrometer ist für gewöhnlich durch den Taster *T* in sich kurz geschlossen, indem *i* mit i_1 verbunden ist, ein Stromfluß bei *a* a_1 aber unterbunden. Wird die Tasterfeder herabgedrückt, so wird die

Verbindung von i und i_1 unterbrochen, die von i und i_2 hergestellt und so Stromfluß von a durch das Normalelement und das Elektrometer ermöglicht, dessen Meniskus in der Kapillare bei Stromfluß steigt oder fällt. Diese Ausschläge werden durch ein Fernrohr beobachtet und können vermittels eines in demselben angebrachten Maßstabes gemessen werden.

Von den beiden Stöpseln s dient der eine zum Stöpseln der Zehner-, der andere zum Stöpseln der Hunderter-Ohm des Rheostaten. Man setzt zunächst beide auf die Nullstifte und wird nun bei kurzem Tasten beobachten, daß der Meniskus in einer bestimmten Richtung ausschlägt. Nun steckt man den 100er Stöpsel auf den 100er Ohmstift und beobachtet den Ausschlag, dann auf den 200er Ohmstift, beobachtet wieder usf., bis der Ausschlag in entgegengesetzter Richtung erfolgt. Man stöpselt dann um einen Stift zurück und verfährt nun mit dem 10er Stöpsel in derselben Weise. Gesetzt den Fall, der 100er Stöpsel stecke auf dem 400er Ohmstift und der Wechsel im Sinne des Elektrometerausschlages erfolge beim Übergang des 10er Stöpsels vom 80er zum 90er Ohmstift, so liegt der Widerstand, der sich zwischen den Stöpseln befinden müßte, wenn das Elektrometer keinen Ausschlag zeigen sollte, zwischen 480 und 490 Ohm. Wir finden ihn in folgender Weise. Beträgt beispielsweise der Ausschlag bei 480 Ohm 6 Skalenteile in der einen Richtung, bei 490 Ohm 12 in der anderen, so entsprechen 18 Skalenteile 10 Ohm, 6 also 3,3 Ohm und der gesuchte Widerstand beträgt 483,3 Ohm. Wenn bei diesem Widerstand das Elektrometer nicht ausschlägt, also in der bei $a\,a_1$ abgehenden Zweigleitung kein Strom fließt, so findet über diese 483,3 Ohm des Rheostatenwiderstandes ein Spannungsabfall statt, welcher gleich ist der Elektromotorischen Kraft des Normalelementes = 1.0183 Volt, über 1000 Ohm also ein solcher von

$$\frac{1000 \cdot 1{,}0183}{483{,}3} = 2{,}1068 \text{ Volt.}$$

Dieses ist dann E die Spannung an den Anschlußklemmen $v\,v$. Nach dieser Feststellung läßt sich nun die unbekannte EMK galvanischer Elemente mit derselben Anordnung messen.

Wir schalten z. B. das in Fig. 34 gezeichnete, schon einmal gemessene Daniell-Element in die durch die *Schaltungsskizze 11* veranschaulichte Anordnung an Stelle des Normalelements N ein, den positiven Kupferpol gegen den positiven (PbO_2-) Pol des Akkumulators und kompensieren seine EMK in derselben Weise durch Versetzen der Stöpsel. Ist das Elektrometer stromlos bei y Ohm, so ist die EMK des Daniell-Elements

$$\frac{y\,E}{1000} \text{ Volt.}$$

b) Einzelpotentiale.

(F. 8, 5.)

Schaltungsskizze 11 (S. 64).

a) Die elektromotorische Kraft ist gleich der Differenz der Spannungen Elektrode/Lösung.

Versuch 16.*

Man bestimmt zunächst wie bei Versuch 15 mit Hilfe des Normalelementes die Spannung an den Klemmen *v v*. Danach schaltet man an Stelle des Normalelementes ein Element folgender Art

$$Hg/Hg_2Cl_2, n\text{-}KCl \text{ — } n\text{-}CuSO_4/Cu,$$

welches man in der Weise aufbaut, daß man das Gläschen mit $CuSO_4$ und dem Kupferstab von Versuch 14 (Fig. 34 S. 61) vermittels des elektrolytischen Stromschlüssels (Fig. 9 S. 19) mit der Normalelektrode (Fig. 8 S. 19) verbindet. Die EMK des so hergerichteten Elementes bestimmt man genau wie die des Daniell-Elementes bei Versuch 15, durch Kompensation.

Dabei weiß man zunächst nichts über die Stromrichtung in diesem neuen Element, d. h. man weiß nicht, ob man das Kupfer oder das Quecksilber gegen den +Pol des Akkumulators zu schalten hat. Man ermittelt dies aber leicht, da nur dann, wenn gleiche Pole gegeneinandergeschaltet sind, beim Kompensationsverfahren die den Eintritt der Kompensation anzeigende Stromumkehr (Umkehr in der Richtung des Elektrometerausschlages) gefunden wird, anderenfalls aber nicht.

Man wird so beobachten, daß der Kupferpol gegen den +Pol des Akkumulators geschaltet werden muß, daß das Kupfer also gegen das Quecksilber der Normalelektrode positiv ist. Da nun jede elektromotorische Kraft sich aus den beiden Spannungsdifferenzen zusammensetzt, welche an der Berührungsstelle Metall/Lösung auftreten (Flüssigkeits- und Konzentrationsketten sollen hier zunächst außer Betracht gelassen werden) und die Lösung sich entgegengesetzt ebenso stark lädt wie das Metall, so ist die Lösung am Kupferpol negativ gegen die Lösung am Quecksilber der Normalelektrode.

Die Spannungsdifferenz an der Berührungsstelle Metall/Lösung kann man nicht messen, sondern man bestimmt stets die Differenz zweier solcher Spannungsdifferenzen Metall/Lösung, ähnlich wie man streng genommen nur Temperaturdifferenzen bestimmt. Wie man nun den Abstand der Temperatur eines Körpers von der eines zweiten, die man willkürlich gleich Null setzt, schlechthin als seine Temperatur bezeichnet, so bezeichnet man auch die Differenz in dem Spannungs-

unterschied einer Kombination Metall/Lösung gegen den einer anderen, willkürlich gleich Null gesetzten, schlechthin als die Spannung oder das Potential der Kombination oder der Elektrode und versieht dessen Zahlenwert mit dem Vorzeichen der Ladung des Metalls. Es ist hiernach klar, daß das Potential ein und derselben Elektrode verschieden ist je nach der Bezugs- oder Nullelektrode. In der Tat sind zwei solcher Nullelektroden im Gebrauch: die Tropfelektrode und die Wasserstoffelektrode H_2/n-H_2SO_4. Die auf die erste bezogenen Potentiale nennt man die absoluten und bezeichnet sie mit ε_o, die auf die zweite bezogenen nennt man die relativen und bezeichnet sie mit ε_h. Zwischen beiden besteht die Beziehung

$$\varepsilon_h = \varepsilon_o - 0.277 \text{ Volt.}$$

Bei unserer Normalelektrode ist $\varepsilon_o = +\ 0.560$ Volt, ε_h also $= +\ 0.283$ Volt. Gesetzt nun den Fall, wir hätten für die EMK unserer Kette: Hg/Hg_2Cl_2, n-KCl — n-$CuSO_4$/Cu 0.021 Volt gefunden, so wäre das Potential ε_o Cu/n-$CuSO_4$, da es gegen die Normalelektrode ebenfalls positiv ist $+\ 0.560 + 0.021 = +\ 0.581$ und $\varepsilon_h = +\ 0.304$ Volt.

Wir verbinden jetzt weiter das Gläschen mit der Zinksulfatlösung und dem Zinkstab Fig. 34 (S. 61) mit der Normalelektrode durch den elektrolytischen Stromschlüssel (S. 19) und bestimmen die EMK der Kette Hg/Hg_2Cl_2 n-KCl — n-$ZnSO_4$/Zn.

Hierbei muß der Zinkpol gegen den — Pol des Akkumulators geschaltet werden. Also ist das Potential von Zn/$ZnSO_4$ negativ gegen das der Normalelektrode. Gesetzt den Fall, wir finden für die EMK 1.082, so ist für die Kombination Zn/n $ZnSO_4$ $\varepsilon_o = +\ 0.560 - 1.082 = -\ 0.522$ Volt und $\varepsilon_h = -\ 0.799$ Volt.

Die EMK eines Elementes ist immer gleich der Differenz der ε_o oder der ε_h Werte der einzelnen Elektroden, aus denen es zusammengesetzt ist. — Diese Differenzbildung kann in zweierlei Weise erfolgen. Z. B. wenn wir die ε_o Werte benutzen, nach:

1) ε Cu/n-$CuSO_4$ — ε Zn/n-$ZnSO_4 = +\ 0.581 - (-0.522) = +\ 1.103$

2) ε Zn/n-$ZnSO_4$ — ε Cu/n-$CuSO_4 = -0.522 - (+\ 0.581) = -\ 1.103$ Volt.

Nach 2) bekommt man für die EMK einen negativen Wert, was zunächst widersinnig erscheint. Das rührt daher, daß bei dieser Art der Differenzbildung die EMK als Spannung des Zinks dem Betrage und Vorzeichen nach gegen die des Kupfers = Null erscheint, nach 1) als Spannung des Kupfers dem Betrage und Vorzeichen nach gegen die des Zinkes = Null. Wir erhalten also die EMK und

gleichzeitig das Vorzeichen der Ladung desjenigen Metalls, welches in der Differenz zuerst geschrieben wird, d. h. gleichzeitig Aufschluß über die Stromrichtung in dem arbeitenden Element.

Der aus der Differenz der Einzelpotentiale berechnete absolute Wert der EMK muß mit dem bei Versuch 15 direkt gefundenen übereinstimmen.

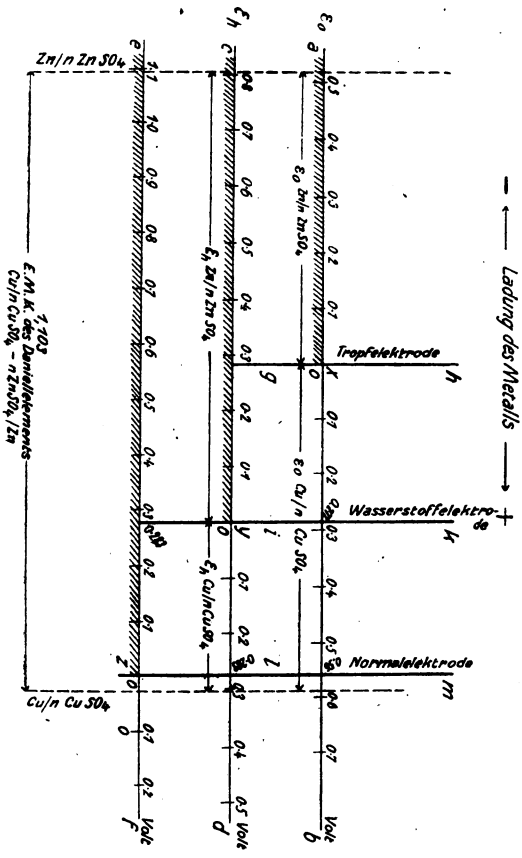


Fig. 36

Die eben erörterten Verhältnisse lassen sich in folgender Weise besser überblicken.

Wir zeichnen 3 || Linien (Fig. 36) *ab*, *cd* und *ef*. Etwa in der Mitte von *ab* machen wir einen Punkt *x* und tragen nach oben und unten mehrmals eine gleiche Strecke ab, die 0.1 Volt bedeuten soll und bezeichnen sie mit 0.1, 0.2 usw. Volt. Der Ausgangspunkt erhält die Bezeichnung Null, er soll das absolute Potential Null, das Potential der Tropfelektrode bedeuten. Wir ziehen durch den Punkt eine Senkrechte *gh* zu *ab*. Unten bei 0.277 und 0.560 Volt ziehen wir zwei weitere Senkrechte *ik* und *lm*, welche den Potentialen der Wasserstoff- resp. der Normalelektrode zukommen. Wo die erstere die mittlere Linie *cd* schneidet *y*, setzen wir eine Null hin und tragen von da aus wieder nach oben und unten die für 0.1 Volt gewählte Strecke ab und bezeichnen die einzelnen Punkte mit 0.1, 0.2 usw. Volt. Ebenso verfahren wir mit dem Schnittpunkt *z* der Senkrechten *lm* mit der linken Vertikallinie *ef*.

Wenn nun das Potential irgendeiner Elektrode gegen die Normalelektrode gemessen wurde, so tragen wir die gefundene Anzahl Volt in

den gewählten Längeneinheiten von z aus auf die linke Vertikale $e f$ ab, nach unten, wenn das Potential positiv gegen die Normalelektrode ist, anderenfalls nach oben, und errichten in diesen Punkten eine punktierte Senkrechte auf $e f$. Die Schnittpunkte mit der rechten und mittleren Vertikalen geben uns dann die ε_o und ε_k Werte mit dem Vorzeichen + oder —, je nachdem sie unter- oder oberhalb der Nulllinien liegen. Die negativen Seiten der Potentiallinien sind in der Zeichnung schraffiert. Mit den bei den vorangehenden Versuchen gegen die Normalelektrode gemessenen Spannungsdifferenzen von Cu/n-Cu SO_4 und Zn/n-Zn SO_4 ist so verfahren worden. Die Entfernung der beiden für diese gezogenen punktierten Senkrechten entspricht der EMK des Daniell-Elements. Man erkennt auch aus der Zeichnung leicht die Zahlenbeziehungen der 2 Nullelektroden zu einander und zur Normalelektrode.

β) Abhängigkeit der Potentiale von der Konzentration der elektromotorisch wirksamen Stoffe.

Vorbemerkung: Die Spannungsdifferenz an der Berührungsstelle eines Metalls mit der wässrigen Lösung eines seiner Salze ist bestimmt durch die Nernstsche Gleichung

$$1)\quad \varepsilon = \frac{RT}{nF} ln \frac{P}{p}$$

(R Gaskonstante, T absolute Temperatur, n Wertigkeit des Metalls, F 96540 Coulombs). P bedeutet den Lösungsdruck des Metalls, sein Bestreben, unter Aufnahme positiver Ladungen Ionen zu bilden; er ist um so größer, je unedler das Metall ist, p bedeutet den osmotischen Druck der Ionen des betreffenden Metalls, ihr Bestreben, unter Abgabe positiver Ladungen Metalle zu bilden; er ist der Konzentration proportional.

Versteht man unter ε die Ladung des Metalls gegen die Lösung, also das, was wir Potential genannt haben, so müssen wir schreiben

$$2)\quad \varepsilon = -\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{p}$$

weil das Metall zufolge seines Lösungsdruckes positive Ionen liefert und infolgedessen selbst negativ wird (die Lösung positiv), wenn $P > p$ ist, anderenfalls aber, wenn $P < p$, positiv.

P ist eine für ein Metall charakteristische Größe. Bei einem gegebenen Metall könnte dieselbe nur noch mit dessen Dichte oder Konzentration variieren. Da letztere bei einem kompakten Metall konstant gesetzt werden kann, so darf das auch mit P geschehen.

Schreibt man 2) wie folgt

$$3)\ \varepsilon = -\frac{RT}{nF} ln\ P + \frac{RT}{nF} ln\ c\ k$$

indem für $p = k\,c$ gesetzt wird, wo c die Konzentration der Ionen (Grammion pro Liter), k eine Konstante bedeutet, oder

$$4)\ \varepsilon = -\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{nF} ln\ c$$

so wird, wenn $c = 1$ ist

$$5)\ \varepsilon' = -\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{k}$$

Diesen Wert, also das Potential, welches ein Metall gegen eine Lösung seiner Ionen von der Konzentration $=1$ aufweist, nennt man sein elektrolytisches Potential. Es sei mit A bezeichnet (gebräuchlich ist auch die Bezeichnung ${}_o\varepsilon$).

$$6)\ A = -\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{k}$$

Bei gegebener Temperatur ist A für ein gegebenes Metall, ebenso wie P und k eine Konstante. Da der Lösungsdruck um so größer, je unedler ein Metall ist, so ist auch das elektrolytische Potential um so negativer, je unedler das Metall ist, wenn man bedenkt, daß A eine negative Größe ist.

Setzt man 6) in 4) ein, so wird

$$7)\quad \varepsilon = A + \frac{RT}{nF} ln\ c$$

woraus folgt, daß mit sinkender Ionenkonzentration die Metallpotentiale negativer, unedler werden, und zwar theoretisch unbegrenzt. Die Veredelung der Metallpotentiale mit steigender Ionenkonzentration findet ihre Grenze in der beschränkten Löslichkeit der Metallsalze.

Eine Spannungsdifferenz tritt auch bei der Berührung gewisser Nichtmetalle — Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff — mit den Lösungen ihrer negativen Ionen auf. Sie kann gemessen werden mit Hilfe einer unangreifbaren Elektrode z. B. Platin, welches eine bestimmte Menge jener Stoffe löst und sich dann wie eine metallisch leitende Modifikation derselben verhält. — Auch für diese gilt die Nernstsche Gleichung 1), und es bedeutet dann P den Lösungsdruck des Metalloids, sein Bestreben, negative Ionen zu bilden. Nur muß man hier, wenn wieder ε das Potential, d. h. die Ladung des Platins gegen die Lösung bedeutet, schreiben

$$\varepsilon = +\frac{RT}{nF} ln \frac{P}{p^m}$$

weil das Metalloid negative Ionen liefert und das Platin positiv lädt, wenn $P > p$ ist, negativ wenn $P < p$, und p^m, weil aus dem mehratomigen Mol eines Metalloids nicht 1 sondern m Ionen entstehen, z. B. $Cl_2 \rightarrow 2\,Cl'$: $m = 2$, während die einatomigen Mole der Metalle nur

ein Ion liefern, z. B. $Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$ und deshalb p mit der ersten Potenz in die Gleichung eingeht.

Ferner ist hier P bei einem gegebenen Metalloid wegen der meist veränderlichen Dichte desselben keine Konstante, sondern der Dichte oder Konzentration proportional.

Setzen wir wieder $P = k' C$

$p = k\, c$

(C = Konz. des Metalloids, c = Konz. seiner Ionen)

so ergibt sich $\varepsilon = + \frac{RT}{nF} ln \frac{k'C}{k^m c^m}$ oder

$$8)\quad \varepsilon = \frac{RT}{nF} ln \frac{k'}{k^m} + \frac{RT}{nF} ln \frac{C}{c^m}$$

Ist $C = c = 1$, so ist wieder

$$9)\quad \varepsilon = \frac{RT}{nF} ln \frac{k'}{k^m} = A$$

das elektrolytische Potential, d. h. für diesen Fall dasjenige, welches ein Metalloid zeigt, wenn seine und seiner Ionen Konzentration gleich eins ist. — Aus 8) und 9) ergibt sich

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{nF} ln\, C - \frac{RT}{nF} ln\, c^m$$

und es folgt, daß das Potential eines Stoffes, der negative Ionen liefert, um so positiver ist je größer seine Konzentration ist, und daß auch mit sinkender Ionenkonzentration ein Metalloidpotential positiver wird.

Ganz allgemein erhält man für beliebige elektromotorisch wirksame Stoffe die Potentialformel mit richtigem Vorzeichen wie folgt.

Jedem Potential entspricht ein bestimmter Vorgang an der Elektrode, z. B.

dem Chlorpotential: $Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\,F$

„ Zinkpotential: $Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} - 2\,F$.

Man schreibt nun diesen Vorgang stets so, daß die Stoffe rechts des $\rightleftarrows$ Zeichens, aus denen links desselben durch Aufnahme negativer Ladungen entstehen; also für unsere beiden Beispiele:

$$Cl_2 - 2\,F \rightleftarrows 2\,Cl'$$

$$Zn^{\cdot\cdot} - 2\,F \rightleftarrows Zn$$

Dann gilt immer: $\varepsilon = \frac{RT}{nF}\, ln\, k \frac{c_1^{m_1} \cdot c_2^{m_2} \ldots \text{linksstehende Stoffe}}{c'_1{}^{m'_1} c'_2{}^{m'_2} \cdots \text{rechtsstehende Stoffe}}$

wo n die Zahl der Ladungen, die bei dem Vorgang aufgenommen werden, c die Konzentrationen und m die Anzahl Mole resp. Ionen der Stoffe bedeuten.

Mithin I. $\varepsilon\, Cl_2 = \frac{RT}{2F}\, ln\, k \frac{c\,Cl_2}{c^2\,Cl'}$

II. $\varepsilon\, Zn = \frac{RT}{2F}\, ln\, k' \frac{c\,Zn^{\cdot\cdot}}{c\,Zn}$

In II. ist ^{c}Zn eine Konstante, die mit k' zu k'' vereinigt werden kann, so daß man bekommt

$$\text{I)}\quad {}^{\varepsilon}Cl_2 = \frac{RT}{2F} ln\ k + \frac{RT}{2F} ln\ {}^{c}Cl_2 - \frac{RT}{2F} ln c^2 Cl'$$

$$\text{II)}\quad {}^{\varepsilon}Zn = \frac{RT}{2F} ln\ k'' + \frac{RT}{2F} ln\ {}^{c}Zn''$$

wo die ersten Glieder die elektrolytischen Potentiale A bedeuten.

Versuch 17. Das Potential Kupfer/Cupriion und Zink/Zinkion.*

Durch entsprechende Verdünnung mit destilliertem Wasser der in Versuch 16 benutzten Lösungen werden folgende Lösungen hergestellt:

$^{n}/_{10}$- und $^{n}/_{100}$-Cu SO_4

$^{n}/_{10}$- n-Zn SO_4

und genau wie dort die folgenden Ketten gemessen

$Cu/^{n}/_{10}$-Cu SO_4 — N. E. (Normalelektrode)

$Cu/^{n}/_{100}$-Cu SO_4 — N. E.

$Zn/^{n}/_{10}$-Zn SO_4 — N. E.

Die Resultate stellt man nebst den für normale Konzentration gefundenen vom Versuch 16 nach Art der Übersicht 5 zusammen.

Übersicht 5.

Potentiale ε gegen N. E.

Cu in	ε	Zn in	ε
n-Cu SO_4		n-Zn SO_4	
$^{n}/_{10}$- ,,		$^{n}/_{10}$-Zn SO_4	
$^{n}/_{100}$- ,,		—	

Es wird sich zeigen, daß das Kupfer, welches in n-$CuSO_4$ gegen die Normalelektrode positiv geladen war, mit sinkender $Cu^{\cdot\cdot}$-konzentration dieser gleich und schließlich negativ gegen dieselbe wird. Die Forderung der Formel 7 (S. 70), daß durch die Verdünnung das Metallpotential unedler, negativer wird, wird mithin durch den Versuch bestätigt. Auch beim Verhalten des Zinkes tritt dieses zutage.

Die für die Metallpotentiale gegebene Formel

$$\varepsilon = A + \frac{RT}{nF} ln\ c$$

geht, wenn man für R und F die entsprechenden Werte setzt und den

natürlichen mit dem dekadischen Logarithmus vertauscht, in folgende über

$$\varepsilon = A + \frac{0\,0002\,T}{n} \log c \text{ Volt}$$

und für 17° C $\varepsilon = A + \frac{0.058}{2} \log c \text{ Volt}$

da n die Wertigkeit für Zink und Kupfer $= 2$ ist.

Eine Änderung der Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz sollte danach eine Potentialänderung von 29 Millivolt hervorrufen. Tatsächlich findet man nur eine solche, die 20 Millivolt kaum überschreitet. Der Grund ist der, daß eine Änderung der Konzentration des Salzes nicht immer die gleiche Änderung der Konzentration der Ionen bewirkt; aber allein diese ist für die Potentialänderung bestimmend.

Versuch 18. Das Potential Jod/Jodion.

(F. 8, 8.)

Das Potential von Jod-Jodkaliumlösungen ist bei 17° C bestimmt durch die Formel

$$\varepsilon = A + \frac{0.058}{2} \log cJ_2 - \frac{0\,058}{2} \lg c^2 J'$$

Es werden zwei Messungsreihen ausgeführt. Bei der einen ist cJ_2 konstant und cJ' variabel, bei der anderen ist cJ' konstant, aber cJ_2 variabel.

Man stellt sich 50 ccm einer n-KJ-lösung her, wobei die Jodkaliummenge auf nicht genauer als 0.02 bis 0.03 g abgewogen zu werden braucht.

1. Messungsreihe. Lösung A_1. 25 ccm n-KJ-lösung sättigt man durch kräftiges andauerndes Schütteln mit Jod (nach feinem Zerreiben):

$$A_1 = \text{n-KJ, } J_2 \text{ gesättigt.}$$

Lösung A_2. 5 ccm A_1 werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit etwas Jod geschüttelt.

$$A_2 = {}^{n}/_{10}\text{-KJ, } J_2 \text{ gesättigt.}$$

Lösung A_3. 5 ccm A_2 werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit Jod geschüttelt.

$$A_3 = {}^{n}/_{100}\text{-KJ, } J_2 \text{ gesättigt.}$$

Diese 3 Lösungen werden nacheinander durch den Heber mit der Normalelektrode verbunden und, nachdem man einen Platindraht eingetaucht hat, die Potentiale gemessen.

2. Messungsreihe. 10 ccm der n-KJ-lösung werden mit Wasser zu einer $^n/_{10}$-KJ-lösung verdünnt.

Lösung B_1. 5 ccm A_2 ($^n/_{10}$-KJ, J_2 gesättigt) werden mit $^n/_{10}$-KJ-lösung zu 50 ccm verdünnt.

$$B_1 = {}^n/_{10}\text{-KJ},\ J_2\ \tfrac{1}{10}\ \text{gesättigt.}$$

Lösung B_2. 5 ccm B_1 werden mit $^n/_{10}$-KJ-lösung zu 50 ccm verdünnt.

$$B_2 = {}^n/_{10}\text{-KJ},\ J_2\ \tfrac{1}{100}\ \text{gesättigt.}$$

Die Potentiale dieser Lösungen werden in derselben Weise wie die der drei ersten gegen die Normalelektrode gemessen.

Alles in allem haben wir dann folgende Potentiale bestimmt:

A_1: n-KJ, J_2 gesättigt	A_2: $^n/_{10}$-KJ, J_2 gesättigt
A_2: $^n/_{10}$-KJ, J_2 „	B_1: $^n/_{10}$-KJ, $J_2\ \frac{1}{10}$ gesättigt
A_3: $^n/_{100}$-KJ, J_2 „	B_2: $^n/_{10}$-KJ, $J_2\ \frac{1}{100}$ „

Die Resultate werden zeigen, daß bei konstanten cJ_2 (1. Vertikalreihe) abnehmender Jodidgehalt die Potentiale positiver macht, während sie bei konstantem cJ' (2. Vertikalreihe) und sinkender Jodkonzentration negativer werden. Die Beträge aber, um welche eine Konzentrationsänderung von einer Zehnerpotenz die Potentiale verschiebt, weichen z. T. nicht unerheblich von denjenigen ab, welche die Nernstsche Formel erwarten lassen könnte. Das hängt wieder damit zusammen, daß das Jodkalium in den benutzten Lösungen nicht vollständig dissoziiert ist, vor allem aber damit, daß Jod und Jodion unter Bildung von Trijodion, J'_3, aufeinander einwirken und sich mit ihm ins Gleichgewicht setzen: $J_2 + J' \rightleftarrows J'_3$. In der Nernst'schen Formel treten aber nur die Konzentrationen an Jodion und freiem Jod auf. Das Massenwirkungsgesetz lehrt für jeden einzelnen Fall, ob die Konzentrationsverschiebung des einen oder anderen wirksamen Stoffes, die einer Verdünnung der Gesamtkonzentration um eine Zehnerpotenz entspricht, mehr oder weniger weit hinter dem Betrage einer Zehnerpotenz zurückbleibt bzw. über diesen hinausgeht. Dem entsprechen die beobachteten Abweichungen der Potentialänderungen von den bei bloßer Berücksichtigung der Gesamtkonzentration zu erwartenden Beträgen.

c) Konzentrationsketten.

(F. 8, 3.)

Schaltungsskizze 11 (S. 64).

Versuch 19. Kette $Ag/^n/_{10}\text{-}AgNO_3 — {}^n/_{100}\text{-}AgNO_3/Ag$*

An Stelle des Normalelementes in der *Schaltungsskizze 11* (S. 64) schaltet man ein Element folgender Art:

$$Ag/^n/_{10}\text{-}AgNO_3 — {}^n/_{100}\text{-}AgNO_3/Ag$$

Zu dem Ende stellt man zunächst ca. 120 ccm einer 5 prozentigen Cl-freien Lösung von KNO_3 her. Davon nimmt man 20 ccm und löst darin ca. 0,34 g $AgNO_3$. Die Lösung ist dann ungefähr $^n/_{10}$ an letzterem. Man füllt davon etwa 8 ccm in ein weithalsiges 20—30 ccm fassendes Präparatenglas I, andererseits verdünnt man 10 ccm in einem Maßkolben mit obiger KNO_3-lösung genau zu 100 ccm. Davon füllt man 10 ccm in ein gleiches Präparatenglas II. In I und II steckt man nun je ein kleines, etwa 1 qcm großes Silberblech, an dem sich ein Platindraht angeschmolzen findet und setzt je einen Korkstopfen auf, derart, daß der Platinzuleitungsdraht zwischen diesen und der Glaswand eingeklemmt wird. Die Bleche sollen in die Lösung untertauchen.

Die Verbindung der beiden Gefäße wird durch den elektrolytischen Stromschlüssel (S. 19), der mit der gleichen KNO_3-lösung gefüllt ist, hergestellt dadurch, daß man dessen Schenkel durch Löcher in den Stopfen steckt und die EMK dieser Kombination, wie bei Versuch 15 (S. 63), gemessen. Man wird finden, daß die konzentrierte Silberlösung gegen den + Pol des Akkumulators geschaltet werden muß.

Ist die Konzentration der Ag-ionen in der konzentrierten Lösung c_1, in der verdünnten c_2, so sind die Einzelpotentiale (S. 71, n ist hier = 1)

$$\varepsilon\, Ag/Ag^{\cdot} c_1 = A + 0.0002\ T \log c_1$$
$$\varepsilon\, Ag/Ag^{\cdot} c_2 = A + 0.0002\ T \log c_2$$

Die EMK der aus beiden zusammengestellten Kette (S. 67)

$$EMK = 0.0002\ T \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Ein solches Element, dessen EMK nur von dem Konzentrationsverhältnis der Ionen abhängt, nennt man eine Konzentrationskette. Wenn dieselbe Strom liefert, so scheidet sich aus der konzentrierten Lösung metallisches Silber aus, in der verdünnten geht welches in Lösung, so daß der Gesamtvorgang darin besteht, daß die verdünnte Lösung sich auf Kosten der konzentrierten anreichert. Gemäß der

Herstellung enthält unsere konzentrierte Lösung genau 10 mal so viel Silber wie die verdünnte im gleichen Volumen. Wenn sämtliches $AgNO_3$ elektrolytisch dissoziiert oder auch nur die Dissoziation desselben bei verschiedenen Konzentrationen prozentual dieselbe, also der Dissoziationsgrad der gleiche wäre, so würde $c_1/c_2 = 10$ und EMK = 0.0002 T, für eine Temperatur von 17° C (T = 17 + 273) = 0.058 Volt sein. Da in Wirklichkeit aber mit steigender Verdünnung der Dissoziationsgrad wächst (S. 55), so ist in unserem Falle dieses Verhältnis < 10 und damit auch EMK < 0.058 Volt. Streng genommen tritt bei solchen Ketten noch an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Lösungen eine kleine Spannungsdifferenz auf, die man „Flüssigkeitskette" nennt, und die durch die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bedingt ist. In unserem Falle kann dieselbe aber vernachlässigt werden, weil der Stromtransport wesentlich von den K- und NO_3-ionen übernommen wird.

Versuch 20. Verminderung der Ionenkonzentration durch Bildung schwer löslicher Salze oder komplexer Ionen.*

(F. 8, 3.)

Nach Beendigung von Versuch 19 werden nach jedesmaligem Herausnehmen des Stromschlüssels zu der verdünnten Lösung nacheinander die in der Übersicht 6 unter Nr. 2 bis 6 verzeichneten Zusätze gemacht und nach gutem Mischen und Einsetzen des Stromschlüssels jedesmal die EMK gemessen. Die erhaltenen Werte werden unter π verzeichnet.

Übersicht 6.

Messung Nr.	Ag/ $^n/_{10}$-Ag NO_3 gegen	π
1	Ag/ $^n/_{100}$-Ag NO_3	
2	Ag/ $^n/_{100}$-Ag NO_3, soviel einer konz. Lösung von KCl zugesetzt, bis kein AgCl mehr fällt	
3	„ ebensoviel einer konz. Lösung von KBr zugesetzt	
4	„ ebensoviel einer konz. Lösung von KJ zugesetzt	
5	„ soviel einer konz. Lösung von KCN zugesetzt, bis alles AgJ gelöst	
6	„ soviel einer konz. Lösung von K_2S zugesetzt, bis kein Ag_2S mehr fällt	

Man findet dann, daß in der Reihenfolge der gemachten Zusätze die EMK ganz beträchtlich ansteigt, was gemäß der Formel S. 75 nur dadurch kommen kann, daß in der verdünnten Lösung durch diese Zusätze in derselben Reihenfolge die Konzentration der $Ag^{\cdot}$-ionen c_2 abnimmt, weil ja c_1 konstant bleibt. Bei Messung 2, 3, 4 und 6 kommt das daher, daß durch hinreichende Mengen von Cl'-, Br'-, J'- und S''-ion das $Ag^{\cdot}$-ion fast vollständig aus der Lösung unter Bildung äußerst schwer löslicher Salze — AgCl, AgBr, AgJ und Ag_2S — entfernt wird, und nur soviel in Lösung bleibt, wie der Löslichkeit dieser Salze entspricht. Wenn letztere völlig unlöslich wären, dann würde in der Formel für die Konzentrationskette

$$\pi = 0.0002\ T\ log\ \frac{c_1}{c_2} \qquad c_2 = Null\ und\ \pi = \infty$$

sein müssen. Bei Messung 5 dagegen wird nach

$$Ag^{\cdot} + 2\ CN' \rightleftarrows Ag\ (CN)'_2$$

Silberion sehr weitgehend in ein komplexes Anion weggefangen.

Für das chemische Verhalten der Silbersalze ergeben sich hieraus sehr wichtige Folgerungen. Von diesen sei nur die erwähnt, daß die Löslichkeit der schwer löslichen Verbindungen in folgender Reihe steigt $Ag_2S \rightarrow AgJ \rightarrow AgBr \rightarrow AgCl$.

Mit Hilfe der Messung von Konzentrationsketten sind wir in der Lage, die Ionenkonzentration in einer Lösung zu ermitteln.

Ist z. B. nach dem Zusatz der KCl-lösung zu der verdünnten $AgNO_3$-lösung eine EMK $= \pi_1$ gegen die $^n/_{10}$-$AgNO_3$-lösung gemessen worden, so errechnet sich für die $Ag^{\cdot}$-konzentration c_2 der verdünnten Lösung unter der allerdings nicht genau zutreffenden Annahme, daß in der konzentrierten $^cAg^{\cdot} = 0.1$ ist, aus

$$\pi = 0.0002\ T\ log\ \frac{c_1}{c_2}\ und\ c_1 = 0.1$$

$$c_2 = \frac{0.1}{num.\left(\frac{\pi_1}{0.0002\ T}\right)}$$

Sehr lehrreich ist es, wenn man die Messung Nr. 2 in der Weise ausführt, daß man zur $^n/_{100}$-$AgNO_3$-lösung zunächst soviel KCl-lösung setzt, bis eben kein Niederschlag entsteht und die EMK mißt, danach weiter tropfenweise von der KCl-lösung, jedesmal die EMK messend. Man wird hierbei finden, daß letztere ansteigt, obgleich eine weitere Niederschlagbildung nicht zu beobachten ist, und doch müssen wir an Hand unserer Formel schließen, daß lediglich durch den KCl-zusatz die $Ag^{\cdot}$-konzentration vermindert wurde.

Der Grund hierfür ist der folgende. In der gesättigten Lösung eines Salzes (bei Gegenwart des festen Salzes als Bodenkörper) bestehen folgende Gleichgewichte (angewendet auf das Ag Cl):

I) Ag Cl fest $\rightleftarrows$ Ag Cl gelöst und II) Ag Cl gelöst $\rightleftarrows$ $Ag^{\cdot} + Cl'$.

Für diese verlangt das Massenwirkungsgesetz

I) $\frac{[\text{Ag Cl gelöst}]}{[\text{Ag Cl fest}[} = \text{konst.}$ (Die eckigen Klammern bedeuten Mol-Konzentrationen.)

Da [Ag Cl fest] konstant ist, so gilt auch [Ag Cl gelöst] = konstant.

II) $\frac{[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl']}{[\text{Ag Cl gelöst}]} = \text{konst.}$ oder da [Ag Cl gelöst] konstant ist.

III) $[Ag^{\cdot}] \cdot [Cl'] = \text{konst.}$

Dieses Produkt heißt das Löslichkeitsprodukt oder Ionenprodukt. Erhöhe ich mithin in einer mit Ag Cl gesättigten Lösung $[Cl']$ (was bei dem Versuch nach völliger Ausfällung des $Ag^{\cdot}$ als Ag Cl durch den weiteren Zusatz der KCl-lösung geschah) so muß $[Ag^{\cdot}]$ herabgehen; dies kann natürlich nur durch Zusammentritt von $Ag^{\cdot}$ und Cl' zu undissoziiertem Ag Cl geschehen und da die Lösung damit gesättigt ist, muß dieser neugebildete Anteil ausfallen. Er ist nur so gering, daß man ihn nicht sieht.

Dieser Befund ist von Wichtigkeit auch für die Zusammensetzung von Normalelementen und Normalelektroden (S. 18 u. 19), welche eine bestimmte Spannung besitzen und auch bei kleinen Strömen, welche sie passieren, beibehalten sollen. Bei der vielfach benutzten Calomelnormalelektrode z. B. wird das Quecksilber mit festem Hg Cl bedeckt und die Lösung dadurch damit gesättigt. Gibt die Elektrode nach außen positive Ladungen ab, so scheidet sich $Hg^{\cdot}$ als Hg aus. Das Potential wird sich dadurch aber nicht ändern, da sich von dem festen Hg Cl sofort wieder bis zur Sättigung löst. Gibt sie negativen Strom ab, so geht Hg als $Hg^{\cdot}$ in Lösung. Eine Konzentrationserhöhung und damit verknüpfte Potentialänderung kann aber wieder nicht eintreten, da die Lösung schon an Hg Cl bzw. $Hg^{\cdot}$ gesättigt ist und das neu entstehende $Hg^{\cdot}$ mit Cl' der Lösung als festes Hg Cl die Lösung verläßt.

Es ist aber nach den eben gemachten Erfahrungen nicht gleichgiltig für das Potential der Elektrode, mit Lösung welcher KCl-konzentration ich sie fülle. Diese muß vielmehr eine ganz bestimmte sein. Denn wie oben die Konzentration des $Ag^{\cdot}$, so wird auch hier die Konzentration des $Hg^{\cdot}$ durch Cl' derart beeinflußt, daß $[Hg^{\cdot}] \cdot [Cl']$ eine Konstante ist.

d) Gasketten.

(F. 8, 9.)

Schaltungsskizze 11 (S. 64).

Versuch 21. Kette $H_2/H_2SO_4/O_2$

An Stelle der Normalelektrode schaltet man ein Element Platin H_2/n-H_2SO_4/O_2 Platin, welches man in folgender Weise aufbaut. (Fig. 37.)

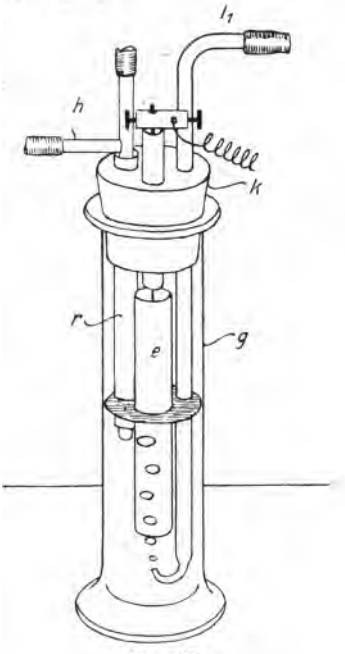


Fig. 37

2 schmale, hohe Präparatengläser *g* von etwa 3 cm Durchmesser und 8 cm Höhe sind mit je einem vierfach durchbohrten Gummistopfen *k* zum Einführen eines Gaszu- (i_1) und -ableitungsrohres, einer in ein Glasrohr eingeschmolzenen Elektrode *e* und eines Rezipienten *r* für den elektrolytischen Stromschlüssel (S. 19) *h* versehen. — Die Elektroden werden hergestellt aus je einem Stück dünner Platinfolie 4×6 qcm, an deren Schmalseite ein Platindraht angeschweißt ist, den man in ein Glasrohr einschmilzt. Sie werden gut platiniert (S. 14) und zu einem Zylinder von ca. $1^1/_2$ cm Durchmesser gerollt.

Das Gasableitungsrohr ist in der Fig. 37 nicht zu sehen. Es besteht aus einem ⌐¬-Rohr, dessen äußerer Schenkel in ein mit Wasser gefülltes Schälchen taucht, welches als Wasserverschluß dient. Beide Gefäße sind ganz gleichartig gebaut und stets nur halb mit der Flüssigkeit gefüllt, so daß die Platinelektroden sich etwa nur zur Hälfte in dieser befinden. Die Rezipienten sollen so lang sein, daß sie in die Lösung tauchen. Wenn die Schenkel des elektrolytischen Hebers, die natürlich auch bis in die Lösungen reichen müssen, nicht lang genug sind, so stampft man in das untere Ende des Rezipienten, welches in die Zelle kommt, einen Filtrierpapierstopfen und füllt ihn mit der Zellenlösung.

Die Zellen werden mit n-H_2SO_4 beschickt und durch die eine Wasserstoff durch die andere Sauerstoff in langsamem Strom geleitet. Beide Gase werden durch mit n-H_2SO_4 versehene Waschflaschen geleitet, der Wasserstoff außerdem mit Permanganat gewaschen.

Nachdem man beide Zellen durch den Heber verbunden hat, wird die Spannungsdifferenz zwischen den Platinblechen gemessen. Man wird finden, daß das Wasserstoffblech gegen den — Pol des Akkumulators zu schalten ist. Ein konstanter Wert stellt sich erst nach einiger Zeit ein; er ist die EMK der Knallgaskette.

Wenn diese Kette Strom liefert, dann spielen sich an den Elektroden folgende Vorgänge ab:

$$2\,H_2 + 4\,F \rightarrow 4\,H^{\cdot}$$
$$O_2 + 2\,H_2O - 4\,F = 4\,OH'$$
$$\text{Sa } 2\,H_2 + O_2 = \quad 2\,H_2O$$

Der Gesamtvorgang besteht mithin in einer Bildung von Wasser aus dessen Elementen. Die elementaren Gase müssen, damit sie sich in dieser Weise elektromotorisch betätigen, sich in Platin lösen.

Die Einzelpotentiale sind durch die Formeln gegeben (S. 71):

$$\varepsilon_H = A_H + \frac{0.0002}{2}\,T\,log\,\frac{c^2H^{\cdot}}{c_{H_2}}$$

$$\varepsilon_O = A_O + \frac{0.0002}{4}\,T\,log\,\frac{c_{O_2}}{c^4\,OH'}$$

Der Lösungsdruck eines gegebenen elektromotorisch wirksamen Stoffes ist seiner Dichte oder Konzentration proportional. Bei den Metallen konnten wir wegen der praktischen Unabhängigkeit ihrer Dichte von äußeren Bedingungen den Lösungsdruck konstant setzen. Bei den in ihrer Dichte so veränderlichen Gasen ist das nicht angängig (S. 71). Von einem bestimmten Potential des Wasserstoffs oder Sauerstoffs und dementsprechend von einer bestimmten EMK der Knallgaskette wird man selbst bei gegebenen Konzentrationen der H·- und OH'-ionen nur dann reden können, wenn die Gase unter einem bestimmten Druck stehen. Als elektrolytische Potentiale gelten hier infolgedessen diejenigen, welche die Gase unter Atmosphärendruck und bei der Konzentration der maßgeblichen Ionen = 1 zeigen.

Versuch 22. Kette H_2/n H_2SO_4 - n NaOH/H_2 und Ionenprodukt des Wassers.

(F. 8, 9.)

Das eine der Gefäße, in dem sich die Sauerstoffelektrode befand, wird entleert und mit n-NaOH beschickt und auch in dieses Wasserstoff geleitet. Nach Herstellung der Verbindung mit dem anderen Gefäß wird die EMK der Kette H_2/n H_2SO_4 — n Na OH/H_2 gemessen. Der Wasserstoff in der Natronlauge erweist sich als der negative Pol. Da hier die beiden Metalle ganz gleichartig sind, nämlich Platin mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gesättigt, so kann das

Vorhandensein einer Spannungsdifferenz nur in einem Konzentrationsunterschied der H'-ionen begründet sein. In der Tat ist in der Schwefelsäure die H'-konzentration bedeutend größer als in der Natronlauge, und wir haben es mit einer Konzentrationskette zu tun, bei deren Arbeiten an den Elektroden folgende Vorgänge stattfinden:

in der Natronlauge $H_2 + 2F \rightarrow 2H^{\cdot}$; $2H^{\cdot} + 2OH' \rightarrow 2H_2O$

in der Schwefelsäure $2H^{\cdot} - 2F \rightarrow H_2$

i. Sa. $2H^{\cdot} + 2OH' \pm 2F = 2H_2O$

Beim Arbeiten der Kette findet also der Neutralisationsvorgang statt.

Es erscheint manchem anfangs nicht verständlich, daß in der Lauge sich H'-ionen befinden sollen, weil man für gewöhnlich sagt, eine Lösung, welche H'-ionen enthält, ist eine Säure. Indes ist dieses nicht präzise. Vielmehr muß es heißen, eine Lösung, welche mehr H' als OH' im gleichen Volumen enthält, ist eine Säure, ebenso wie eine Lösung basisch ist, wenn ihre OH'-konzentration größer als die H'-konzentration ist. Denn alle wässrigen Lösungen enthalten sowohl H'- wie OH'-ionen. Deshalb konnten wir auch in die Formel für das Einzelpotential der Sauerstoffelektrode in n-H_2SO_4 die OH'-konzentration als bestimmende Größe einführen. Da das Wasser nach $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$ dissoziiert, so muß nach dem Massenwirkungsgesetz in allen wässrigen Lösungen sein $^cH^{\cdot} \times {}^cOH' = K$.

Dieses „Ionenprodukt" des Wassers können wir aus dem Ergebnis unseres Versuches 22 ungefähr (weil wir die Spannung an der Berührungsstelle der beiden Lösungen vernachlässigen) berechnen.

Wurde die EMK unserer Wasserstoffionen-Konzentrationskette zu a Volt gefunden und setzen wir für $^cH^{\cdot}$ der n-H_2SO_4 0.8, so ist nach der für Konzentrationsketten giltigen Formel (S. 75)

$$\pi = 0.0002\ T\ log \frac{c_1}{c_2}$$

$$a = 0.0002\ T\ log \frac{0.8}{x}$$

wo x die Konzentration der H-ionen in der Natronlauge bedeutet. Hieraus folgt

$$x = \frac{0.8}{num\left(\frac{a}{0.0002\ T}\right)}$$

Da zufolge Leitfähigkeitsmessungen die Konzentration der OH'-ionen der n-NaOH zu 0.8 angenommen werden kann, so kennen wir für dieselbe nun sowohl $^cOH'$ wie $^cH^{\cdot}$. Das Produkt aus beiden ergibt aber das „Ionenprodukt" des Wassers, also

$$K = \frac{0.8 \cdot 0.8}{num\left(\frac{a}{0{,}0002\ T}\right)}$$

e) Oxydations-Reduktionsketten.

(F. S. 8, 10.)

Schaltungsskizze 11 (S. 64).

Es sind bereit zu halten folgende Lösungen:

1 Liter einer ungefähr 0.1 n-Salzsäure.

I. In 500 ccm dieser Salzsäure werden ca. 0.05 Grammole käufliches Eisenchlorür gelöst.

II. In 500 ccm dieser Salzsäure werden ca. 0.05 Grammole Eisenchlorid gelöst.

$^{n}/_{10}$-Thiosulfatlösung.

$^{n}/_{10}$-Permanganatlösung.

Mangansulfatlösung.

2 Titrierbüretten und eine 25 ccm-Pipette.

Kohlensäurekipp.

Versuch 23. Potentiale von Ferri-Ferrochloridlösungen.

Es sollen die Potentiale von Ferri-Ferrosalzlösungen gemessen werden. Zur Aufnahme dieser dient ein weithalsiges Präparatenglas von etwa 130 ccm Fassungsvermögen, auf dessen Öffnung ein dreifach durchbohrter Gummistopfen paßt. Durch die eine Bohrung wird ein etwa 4 qcm großes Platinblech vermittels des in ein Glasrohr eingeschmolzenen, angeschweißten Platindrahtes gesteckt. Durch die zweite Bohrung geht ein bis nahe zum Boden reichendes, dort zur Spitze ausgezogenes und umgebogenes Gaszuleitungsrohr aus Glas. In der dritten schließlich befindet sich ein kurzes, eben bis unter den Stopfen reichendes Glasrohrstück, welches so weit sein soll, daß der mit n KCl-lösung gefüllte elektrolytische Heber, der wieder die Verbindung mit der Normalelektrode herstellt, gerade noch durchgesteckt werden kann.

Es wird nun zunächst die erste der in der Übersicht 7 angegebenen Mischungen von Ferro- und Ferrichloridlösung, Lösung I und II, beide gleich schwach sauer, in einem graduierten Standzylinder hergestellt und in das Meßgefäß gefüllt. Nach dem Aufsetzen des Stopfens wird die Verbindung mit der Normalelektrode vermittels des elektrolytischen Stromschlüssels bewirkt, und diese Kombination an Stelle von *N* in der *Schaltungsskizze 11* (S. 64) eingeschaltet. Während man einen langsamen Strom von Kohlensäure einleitet, bestimmt man von Zeit zu Zeit die EMK dieses Elementes:

$$\frac{x\,Fe\,Cl_2}{y\,Fe\,Cl_3}\Big/ \text{Normalelektrode.}$$

Die Kohlensäure schützt das Ferrosalz vor Oxydation und bewirkt Durchrührung.

Die endgültige Ablesung erfolgt, nachdem sich ein konstanter Wert eingestellt hat, und dieser wird als π in die Übersicht 7 unter die entsprechende Mischung eingetragen. Nun zieht man den Heber heraus und entnimmt zwecks Bestimmung des Ferro- und Ferrieisens mit einer Pipette zweimal 25 ccm.

Hierauf entleert man das Meßgefäß, füllt es mit der zweiten Mischung und verfährt genau wie zuvor. In dieser Weise werden die Potentiale sämtlicher angeführten Mischungen bestimmt. Die Zeit, welche bis zur Einstellung des konstanten Potentials vergeht, wird verwendet, um die entnommenen Proben zu titrieren. Die Bestimmung des Ferroeisens geschieht nach Zimmermann—Reinhard[1] mit Permanganat unter Zusatz von Mangansulfat, diejenige auf Ferrieisen jodometrisch mit Thiosulfat[2]. Die jeweils bei einer Mischung zur Titration der gleichen Anzahl Kubikzentimeter benötigten Kubikzentimeter Thiosulfat und Permanganat werden ebenfalls notiert. Ihr Verhältnis ist auch dasjenige von ${}^{c}Fe^{III} : {}^{c}Fe^{II}$.

Übersicht 7.

Messung No.	1	2	3	4	5	6	7	
ccm Lösung I	10	20	35	50	65	80	90	
,, ,, II	90	80	65	50	35	20	10	
a) ccm $^{n}/_{10}$-Permanganat								
b) ,, $^{n}/_{10}$-Thiosulfat								
b: a = ${}^{c}Fe^{III} : {}^{c}Fe^{II}$								
π								Mittel
$A = \pi - 0.0002\, T \log \frac{{}^{c}Fe^{III}}{{}^{c}Fe^{II}}$								

Schließlich werden noch für die einzelnen Versuche die Werte von A nach der in der letzten Horizontalreihe geschriebenen Gleichung berechnet. T ist die Versuchstemperatur in absoluter Zählung $t\,^{\circ}C + 273$. Die Bedeutung von A erhellt sofort, wenn man in der Gleichung $Fe^{III} : F^{II} = 1$ setzt. Dann wird $A = \pi$, d. h. A ist dasjenige Potential, welches eine Ferro-Ferrichloridlösung aufweist, wenn die Konzentration des Ferrieisens gleich der des Ferroeisens ist. A ist deshalb eine Konstante, das elektrolytische Potential der Ferri-Ferro-Elektrode.

[1] E. P. Treadwell, quantitative Analyse 5. Aufl. (Wien 1911) 506.
[2] ebenda, Seite 559.

Streng genommen sollte der Ausdruck:

$$A = \pi - 0.0002\ T\ log\ \frac{cFe^{\cdots}}{cFe^{\cdot\cdot}}$$

konstant sein, in dem an Stelle des Verhältnisses der Konzentrationen des Gesamtferrieisens und Gesamtferroeisens dasjenige der Konzentrationen der Ferri- und Ferroionen vorkommt. Beide Verhältnisse scheinen aber in den verschiedenen Lösungen einander annähernd gleich zu sein, womit natürlich nicht gesagt ist, daß jeweils die Einzelkonzentrationen $c\,Fe^{II} = c\,Fe^{\cdot\cdot}$ oder $c\,Fe^{III} = c\,Fe^{\cdots}$ sind. Die Beobachtung, daß in einer Eisensalzlösung $cFe^{III} : cFe^{II}$ annähernd gleich ${}^{c}Fe^{\cdots} : {}^{c}Fe^{\cdot\cdot}$ ist, macht man aber nur, wenn die Anionen aus Cl', SO_4'' oder NO_3' bestehen und kein Überschuß von ihnen etwa in Gestalt ihrer Säuren vorhanden ist. Bei anderen Anionen können dagegen in diesen Verhältnissen sehr erhebliche Unterschiede auftreten. Das wird folgender Versuch zeigen.

Versuch 24. Einfluß von Komplexbildnern auf das Ferri-Ferrosalzpotential.

Man füllt in das Meßgefäß ein Gemisch von 50 ccm Lösung I + 50 ccm Lösung II (von Versuch 23) und bestimmt wie vor das Potential π_1. Nun gibt man 5 ccm einer gesättigten Lösung von Fluorkalium hinzu und bestimmt wieder das Potential π_2. Man wird finden, daß π_2 wesentlich negativer ist als π_1.

Mit Hilfe der Formel $\pi = A + 0{,}0002\ T\ log\ \frac{{}^{c}Fe^{\cdots}}{{}^{c}Fe^{\cdot\cdot}}$

berechnen wir für die beiden Lösungen $\frac{{}^{c}Fe^{\cdots}}{{}^{c}Fe^{\cdot\cdot}} = num\ \frac{\pi - A}{0{,}0002\ T}$

Für A setzt man den Mittelwert aus Übersicht 7.

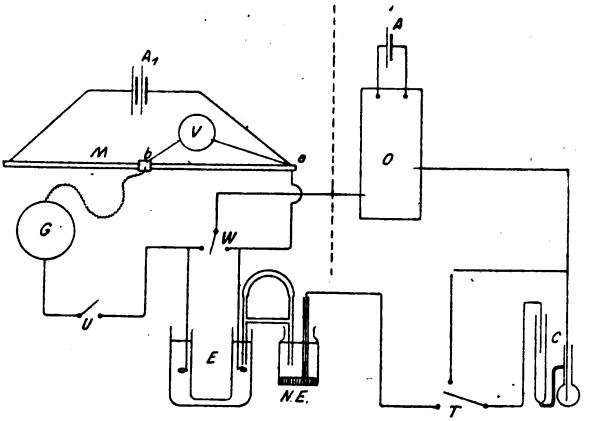
Während nun dieses Verhältnis bei den reinen Chloriden nahezu 1, also gleich dem hier benutzten Verhältnis von Ferri- zu Ferrosalz ist, ist dasselbe nach Zusatz von KF wesentlich kleiner. Das kann nur daher kommen, daß durch letzteren entweder nur ${}^{c}Fe^{\cdots}$ oder ${}^{c}Fe^{\cdots}$ und ${}^{c}Fe^{\cdot\cdot}$, ersteres aber in größerem Umfang verkleinert wurde. Von dem Verhältnis ${}^{c}Fe^{\cdots} : {}^{c}Fe^{\cdot\cdot}$ hängt nun ausschließlich die oxydierende oder reduzierende Kraft einer Ferri-Ferrosalzlösung ab, und da durch dasselbe auch der Wert von π bestimmt wird, so ist dieser ein Maßstab derart, daß je positiver er ist, desto größer die oxydierende, je negativer er ist, desto größer die reduzierende Kraft einer Ferro-Ferrisalzlösung.

Setzen wir daher zu unserer Ferrochloridlösung I eine solche von Cuprichlorid, so findet keine Reduktion des letzteren statt, lösen wir darin aber etwas Fluorkalium, so scheidet sich Kupferchlorür ab.

f) Zersetzungsspannung.
(F. **9**, 1.)

A_1: Zwei Akkumulatoren, welche durch einen Draht *M* von erheblichem Widerstand kurz geschlossen sind. Dieser Draht ist mit einem feststehenden und einem verschiebbaren Kontakt versehen, so daß von diesen aus ein Strom variabler Spannung in einen Nebenstromkreis *a E U G b* gesandt werden kann. Man kann sich hierzu eines ausgespannten Gefällsdrahtes bedienen, wie er bei der Bestimmung der Leitfähigkeit Verwendung fand, sofern sein Widerstand genügend groß ist, daß nur einige Zehntel Ampère fließen oder man nimmt einen langen um einen Zylinder aus nicht leitendem Material spiralig gewickelten Draht, eine sog. Walzenbrücke. Da aber diese in der Atmosphäre des Laboratoriums leicht schlechten Kontakt an der Schleifstelle gibt, so ist es am zweckmäßigsten, einen gewöhnlichen technischen Schieberwiderstand von 50 bis 100 Ohm zu benutzen, der natürlich an dem Schleifkontakt eine Anschlußklemme haben muß s. S. 30. Die zwischen den Abzweigstellen *a* und *b* sitzende polarisierende Spannung zeigt das Voltmeter *V* (0 bis 3 Volt) an.

Schaltungsskizze 12.



G: Ein Dosengalvanometer (S. 17). Nötigenfalls schaltet man parallel zu diesem einen Regulierwiderstand, um die Empfindlichkeit zu vermindern.

U: Stromschlüssel (Fig. 4 S. 12).

E: Zersetzungszelle: U-Rohr aus Glas, dessen parallele Schenkel weiter sind als ihr Verbindungsstück. In jeden Schenkel hinein ragt ein in ein kurzes Glasrohr eingeschmolzener etwa 0.05 mm dicker Platindraht. Das unter der Einschmelzstelle befindliche freie, etwa 1—$1^1/_2$ cm lange Ende wird hier rechtwinklig umgebogen und zu einer in einer Ebene liegenden Spirale gerollt. Die Befestigung geschieht in der Weise, daß das am anderen Ende des Einschmelzrohres herausragende Zu-

leitungsstück des Drahtes zweimal rechtwinklig gebogen und durch einen aus einem Schlauch geschnittenen, um das offene Ende eines jeden U-Rohrschenkels außen herumgelegten Gummiring gesteckt wird. Das U-Rohr wird an dem Verbindungsstück vermittels eines Stativs mit Klemme gehalten.

N. E.: die Normalelektrode, wird durch den elektrolytischen Stromschlüssel mit der Lösung im U-Rohr verbunden; dieser soll nur soweit in letzteres eintauchen, daß sein Schenkel nicht unter die Elektrodenspirale herabreicht. Man kann dieses leicht durch Höher- oder Tieferstellen der Normalelektrode erreichen. Links von der vertikalen punktiert gezeichneten Linie befindet sich der polarisierende, rechts der kompensierende Stromkreis. Letzterer besteht wieder wie bei *Schaltungsskizze 11* aus:

A einem Akkumulator,
O dem Ostwaldschen Dekadenrheostaten,
C dem Kapillarelektrometer,
T dem Elektrometertaster.

Versuch 25.*

Das U-Rohr *E* ist mit einer n-Cd SO_4 gefüllt, der ein Tropfen verdünnter H_2SO_4 zugesetzt ist, der elektrolytische Stromschlüssel mit ges. K_2SO_4-lösung.

Es handelt sich bei dem folgenden Versuch darum, an die beiden Elektroden der Zersetzungszelle *E* sprungweise steigende polarisierende Spannungen anzulegen und nach jedem Sprung das Einzelpotential der Kathode sowohl wie der Anode gegen die Normalelektrode durch Kompensation zu bestimmen und gleichzeitig den Ausschlag des Galvanometers *G* zu beobachten.

Zunächst wird der polarisierende Strom noch nicht eingeschaltet, sondern die beiden Platinelektroden durch einen Draht längere Zeit kurz geschlossen und nach dem Öffnen ihre Einzelpotentiale nacheinander bestimmt, indem man den Heber mit dem einen Schenkel in der Normalelektrode beläßt, den anderen erst in den einen, dann in den anderen U-Rohrschenkel von *E* steckt und jedesmal kompensiert, nachdem man natürlich die zu messende Elektrode mit dem einen vom Dekadenrheostaten *O* kommenden Abzweigdraht durch entsprechende Schaltung eines Stromwenders *W* (S. 12), verbunden hat. Die Potentiale der Elektroden werden dann ungefähr gleich, und zwar positiv gegen die Normalelektrode sein. Sie verhalten sich wie Sauerstoffelektroden, indem das Platin Sauerstoff aus der Luft aufgenommen hat. Jetzt

rückt man die Abzweigstellen *a* und *b* nahe aneinander und schaltet den polarisierenden Strom am Stromschlüssel *U* ein. In diesem Moment wird der Stromzeiger einen Ausschlag machen, bald aber in seine Nullage zurückkehren. Nach 5 Minuten mißt man wieder in derselben Weise die Potentiale der beiden Platinelektroden, rückt die Abzweigkontakte *a* und *b* ein Stück weiter auseinander und mißt nach 5 Minuten wieder und fährt so fort, bis die Ausschläge des Stromzeigers *G* bestehen bleiben und solche Größe erreicht haben, wie sie dieser eben noch abzulesen gestattet.

Zu Beginn, wenn der Zeiger des Galvanometers noch schnell seine Nullage aufsucht, wird man die polarisierende Spannung in größeren, später in kleineren Sprüngen steigern.

Die Resultate werden in eine Tabelle nach Art der Übersicht 8 eingetragen. πK und πA bedeuten die Spannungsdifferenzen N. E.-Kathode bzw. N. E.-Anode, *i* ist der bei deren Werten beobachtete Ausschlag des Stromzeigers in Skalenteilen desselben.

Übersicht 8.

π K	π A	i

Die in der Übersicht zusammengestellten Ergebnisse benutzt man zur Konstruktion einer Stromspannungskurve in folgender Weise (Fig. 38). Auf einer horizontalen Graden *a b* (Millimeterpapier), der Potentiallinie, wird in einem Punkte *c* eine Senkrechte *c d* errichtet. Rechts und links von diesem Nullpunkt wird eine gleiche Strecke, die 0.2 Volt bedeuten soll, mehrmals abgetragen. *c* stelle das Potential der Normalelektrode vor, rechts davon sollen die +-, links die — Potentiale der Elektroden zu liegen kommen. Es wird nun für jede Messung πK und πA auf der Horizontalen nach rechts oder links (je nachdem ob + oder —) von *c* aus abgetragen, in dem entsprechenden Punkt eine $\perp$ errichtet und auf dieser von der Horizontalen *a b* die zugehörige Anzahl Skalenteile des Galvanometers in einer gewählten Längeneinheit abgetragen. Verbindet man die so erhaltenen Punkte, so erhält man zwei Kurven von ähnlicher Gestalt wie die gezeichneten. Die punktierte Senkrechte *e f* bedeutet das Potential der Platinelektroden vor Anlegung der polarisierenden Spannung.

Von dem ursprünglich gleichen Potential entfernen sich Anode und Kathode bei steigender Polarisierung nach entgegengesetzter Richtung. Während aber ersteres gegen die Normalelektrode positiv bleibt, ist letzteres anfänglich auch positiv, wird dann gleich Null, um schließlich negativ zu werden.

Die Stromstärke ist bei kleinen Werten der polarisierenden Kraft Null oder hält sich genau genommen in sehr kleinen Grenzen. Das kommt daher, daß zwischen den Elektroden eine elektromotorische

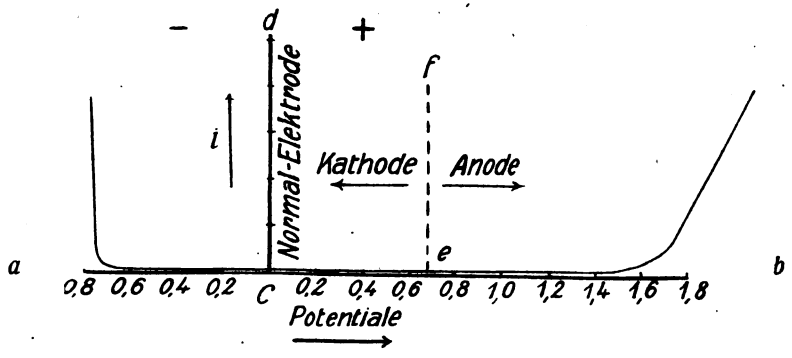


Fig. 38

Gegenkraft, eine Polarisationsspannung (S. 46), auftritt, welche zunächst annähernd gleich der polarisierenden ist. Diese Gegenspannung wird, da zu Beginn nicht vorhanden, erst durch die polarisierende Spannung erzeugt, dadurch, daß so lange kleine Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff entladen werden (welche das Platin aufnimmt), bis polarisierende und Polarisationsspannung gleich geworden sind. Dazu gehört aber ein wenn auch kleiner Stromfluß und darin finden die Stromstöße ihre Erklärung, welche wir an dem Galvanometer bei jeder Steigerung der polarisierenden Kraft beobachten. Würden die Gase von der Konzentration in den Elektroden verbleiben, wie sie hierdurch erzeugt werden, so würde nach geschehener Beladung der Elektroden die Polarisationsspannung genau gleich der polarisierenden und der Strom Null werden. In Wirklichkeit aber diffundieren kleine Mengen fort, welche durch einen kleinen Strom, den „Reststrom", den man vor Erreichung der Zersetzungsspannung beobachtet, dauernd nachgeliefert werden.

Wenn die Elektroden eine bestimmte Spannungsdifferenz erlangt haben, dann findet bei weiterer Steigerung der polarisierenden Kraft ein plötzlich vermehrter, dauernder Stromdurchgang statt, was sich in

den Stromspannungskurven durch Knicke[1] bemerkbar macht. Von diesem Punkte ab bleibt die Polarisationsspannung kleiner als die polarisierende; es finden an der Kathode Ausscheidung von met. Cadmium, an der Anode Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff, also die beiden Vorgänge

$$Cd'' - 2\,F = Cd \text{ met.}$$
$$4\,OH' + 4\,F = O_2 \text{ gas} + 2\,H_2O$$

statt, wovon man sich leicht durch den Augenschein überzeugen kann.

Die Gegenkraft der Polarisation wächst mit der Konzentration der durch den Strom abgeschiedenen Stoffe und findet ihre Grenze, wenn diese Stoffe ihr Konzentrationsmaximum an den Elektroden erreicht haben. Das ist — theoretisch — beim Cadmium diejenige, bei der es das kompakte Metall bildet, beim Sauerstoff diejenige, bei der er den Atmosphärendruck überwindet.

Die Voltdifferenz zwischen den beiden Knickpunkten ist die Zersetzungsspannung der $CdSO_4$-lösung,; sie ist um das Glied $i\,w$ des Zweigstromes *a E U Gb* (*Schaltungsskizze 12* S. 85), kleiner als die Spannung, welche das Voltmeter *V* anzeigt. Die den einzelnen Knickpunkten entsprechenden Potentiale sind die Abscheidungspotentiale des Cd aus n-Cd SO_4-lösung und des gasförmigen Sauerstoffs bzw. des SO_4, welches sekundär mit dem Wasser nach

$$2\,SO_4 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + O_2$$

reagiert. Diese beiden Potentiale müssen natürlich zu gleicher Zeit erreicht sein, denn es kann nicht an der einen Elektrode einer Zersetzung stattfinden, an der anderen aber nicht.

Man läßt den Strom eine Zeitlang mit einer wenig oberhalb der Zersetzung liegenden Spannung fließen und unterbricht ihn dann. Sofort wird das Anodenpotential gemessen. Man wird finden, daß sich dasselbe beträchtlich vom Knickpunktpotential entfernt und dem der Normalelektrode genähert hat und dieses noch weiter während der fortgesetzten Beobachtung tut. Danach wird das Kathodenpotential bestimmt. Es zeigt sich, daß dieses den Knickpunktwert besitzt und beibehält. Da sich auf der Kathode met. Cadmium abgeschieden hatte, so ist das, was wir jetzt messen, nichts anderes als das Potential Cd/n-Cd SO_4 und es folgt, daß zur Abscheidung dieses Metalls aus n-Cd SO_4-lösung gerade diejenige Spannung genügt, die es in dieser Lösung zeigt. Der Vorgang

$$Cd'' - 2\,F \rightleftarrows Cd$$

[1] Von einem wirklichen Knickpunkt kann man streng genommen nur bei der kathodischen Stromspannungskurve reden; die anodische biegt nicht scharf nach oben um, sondern verläuft mit starker Neigung nach der Abszissenachse.

ist reversibel. — Das Potential, welches wir einige Zeit nach Stromöffnung für die Anode ablesen, ist auch ungefähr dasjenige, welches wir beobachten würden, wenn wir Sauerstoff von Atmosphärendruck in die Lösung leiten, so daß sich das Platin damit sättigen könnte. Dasselbe ist aber weit negativer als das Knickpunktpotential der Anode, also das Potential, welches wir mindestens durch die polarisierende Kraft herstellen mußten, damit der an der Anode entladene Sauerstoff den Atmosphärendruck überwinden und gasförmig entweichen konnte. Der Vorgang

$$4\,OH' + 4\,F \rightleftarrows O_2 + 2H_2O$$

ist daher irreversibel (S. 47).

g) Elektrometrische Maßanalyse (Anhang S. 244).

6. Aufgabe. Charakteristik galvanischer Elemente.

Versuch 26.

Bestimmung der Kapazität und des Nutzeffektes eines Bleisammlers.

(F. 8, 13 c.)

Vorbemerkung: Der geladene Bleisammler ist ein galvanisches Element, dessen negative (Lösungs-)Elektroden aus mit feinverteiltem Blei überzogenen, dessen positive Elektroden aus mit Bleisuperoxyd umkleideten Bleiplatten bestehen; beide tauchen in bestleitende, etwa 20- bis 22-prozentige (S. 53), Schwefelsäure. Dieses galvanische Element wird als „Sammler" bezeichnet, weil die Änderungen, welche bei der Stromentnahme, der Entladung, stattfinden, durch Stromzufuhr, d. i. Ladung, wieder rückgängig gemacht werden. Die bei der Ladung zugeführte elektrische Energie wandelt sich also in chemische um und wird so angesammelt.

Die Strommenge, welche ein Sammler abzugeben vermag, nennt man seine Stromkapazität und drückt sie gewöhnlich in Ampèrestunden aus, die Energiemenge, welche er liefert, heißt seine Energiekapazität und wird nach Volt-Ampère- bzw. Wattstunden gemessen.

Für die Beurteilung der technischen Brauchbarkeit eines Sammlers ist außer seiner Dauerhaftigkeit vor allem die ihm auf seine Gewichts- und Volumeneinheit zu erteilende Energiekapazität und der Nutzeffekt, d. h. das Verhältnis der zu entnehmenden zu der hineingeschickten Energiemenge von Bedeutung.

Die Energiekapazität wird gemessen durch das Produkt aus der bei der Entladung beobachteten Klemmspannung (Entladespannung) und der dabei abgegebenen Strommenge (der Stromkapazität). Da die Entladespannung des Bleisammlers anfangs langsam, später aber sehr

schnell sinkt, ist man übereingekommen, als Stromkapazität diejenige Strommenge zu bezeichnen, die der Sammler abgibt, bis die Klemmspannung um 10 % ihres Anfangswertes abgenommen hat.

Die Stromkapazität ist nach dem Gesetz von Faraday von den aktiven Massen der Elektroden abhängig, indem ein Äquivalent derselben 1 F = 26.86 Ampèrestunden zu liefern vermag. Da es aber oft vorkommt, ja absichtlich so eingerichtet wird, daß die aktive Masse der negativen Elektrode größer ist als die der positiven, so bestimmt dann letztere die Stromkapazität.

Es ist daher auch wichtig, das Verhalten jeder der beiden Elektroden für sich bei der Entladung zu verfolgen. Dies geschieht in der Weise, daß man von Zeit zu Zeit ihre Spannung gegen eine stromlose Elektrode von annähernd konstantem Potential mißt. Als solche Vergleichselektrode hat sich in der Technik ein Cadmiumstab, der in die Schwefelsäure des Sammlers taucht, als sehr geeignet erwiesen. Da die Schwefelsäure sehr gut leitet, so können die Spannungsmessungen mit Hilfe eines Voltmeters von hohem Eigenwiderstand ausgeführt werden. Denn die in einem Stromkreis zwischen zwei Punkten herrschende Spannungsdifferenz ändert sich beim Anlegen des Voltmeters an diese Punkte nur unwesentlich, wenn der Widerstand zwischen den letzteren klein ist im Verhältnis zu dem des Voltmeters[1] (S. 62).

---

[1] Bei dieser Messungsart mit einer an beliebiger Stelle in die stromdurchflossene Lösung tauchenden Hilfselektrode bestimmt man streng genommen nicht deren Spannungsunterschied gegenüber dem Spannungsabfall zwischen einer der Elektroden des Sammlers und der unmittelbar angrenzenden Lösung, sondern zwischen ihr und einem Orte im Elektrolyten, der irgendwo auf der Bahn der von ihr nach der Gegenelektrode ausgehenden Stromlinien liegt. Bezeichnen P_K und P_A die Potentiale der beiden Elektroden des Sammlers gegen die unmittelbar angrenzende Lösung, P_{Cd} das Potential der Cadmiumelektrode gegen den Elektrolyten und JW den Spannungsabfall in diesem, so sind die gemessenen Spannungsbeträge

$$P_{Cd} - (P_K + \frac{1}{n} JW) \text{ und } P_{Cd} - (P_A + \frac{n-1}{n} JW)$$

wo n eine beliebige Zahl bedeutet die größer als 1 ist. Da $J \cdot W.$ nahe konstant bleibt, laufen diese Spannungsbeträge den Werten P_K und P_A parallel, lassen also den Gang dieser Größen mit Sicherheit vergleichend verfolgen. Darauf kommt es in obigem Falle allein an.

Will man die Beträge P_K und P_A selbst ermitteln, so bedient man sich einer außerhalb der Zelle befindlichen Bezugselektrode $Hg/Hg_2SO_4/2\,n\text{-}H_2SO_4$ und verbindet diese mit einem mit $2\,n\text{-}H_2SO_4$ gefüllten Heber so mit der zu untersuchenden Elektrode, daß man den Heber dicht auf ihrer der Gegenelektrode zugewanden Seite münden läßt; die EMK der so gebildeten Kette mißt man dann nach dem Kompensationsverfahren.

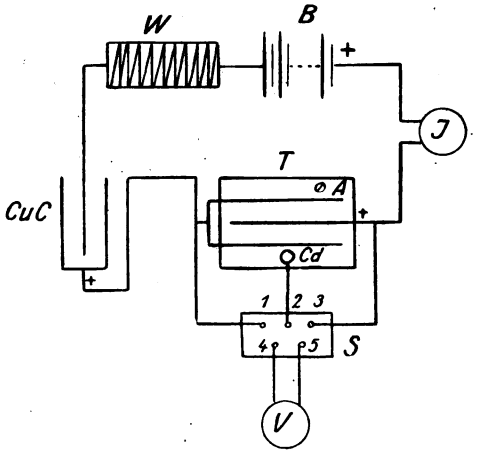
Da wie erwähnt der zu bestimmende Nutzeffekt eines Sammlers das Verhältnis der ihm zu entnehmenden elektrischen Energie zu derjenigen ist, die ihm bei der Ladung vor Abgabe jener Energiemenge zugeführt wurde, so hat man auch die Erscheinungen bei der Ladung des Sammlers in derselben Weise zu verfolgen wie die bei der Entladung und zwar, um sicher zu sein, daß die bei der Entladung gewonnene Energie auch der vorgenommenen Ladung entspricht, die der Ladung vor denen der Entladung.

Ausführung.

Zu dem Versuch dient ein Bleisammler der Akkumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft mit Großoberflächenanode und ca. 12 Ampèrestunden Stromkapazität bei 3- bis 4-stündiger Entladung. Er wird zunächst durch einen Regulierwiderstand und ein Ampèremeter mit 3 Ampère so lange entladen, bis seine Spannung auf 1,5 Volt gesunken ist und in diesem Zustand 2 bis 3 Stunden — nicht wesentlich länger — sich selbst überlassen. Danach beginnt die

Ladung.

Schaltungsskizze 13.



B Institutsleitung 12—14 Volt.
W Regulierwiderstand (S. 29).
CuC Kupfercoulometer (S. 21).
V Voltmeter 0 bis 3 Volt (mindestens 100 Ohm Eigenwiderstand, in 0.01 Volt geteilt).
J Ampèremeter 1 bis 5 Ampère.
T Bleisammler.
Cd Ein Cadmiumstab, der in einem unten offenen, seitlich mit Löchern versehenen Glasrohr steckt.
S Schaltbrett mit 5 Quecksilbernäpfchen (S. 12).
A Aräometer für spez. Gew. 1.000 bis 1.500.

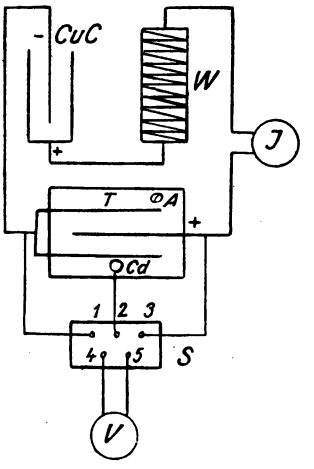
Nach Einschaltung der gewogenen Kathode des Kupfercoulometers setzt man die Ladung des Sammlers mit konstant zu haltendem Strome von 3 Ampère in Gang und liest das in die Zelle tauchende Aräometer ab. Durch 2 Metallbügel schaltet man von Zeit zu Zeit an dem Schaltbrett *S* den an Napf *4* und *5* angelegten Spannungsmesser *V* an die Elektroden des Sammlers *T* (Napf *1* mit *4* und *3* mit *5*) oder an eine dieser Elektroden und die nur zu jedesmaliger Messung ein-

tauchende Cadmiumelektrode (Napf *1* mit *4* und *2* mit *5* oder *2* mit *4* und *3* mit *5*). Die abgelesenen Werte der Gesamt- und Einzelspannungen notiert man zusammen mit den Beobachtungszeiten und trägt in 3 Kurvenzeichnungen die Spannungen als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen ein. Ist an beiden Elektroden Gasentwickelung sichtbar, und hat der dabei eingetretene Spannungsanstieg wieder zu einem zeitlich nur noch wenig veränderlichen Werte geführt, so unterbricht man die Ladung, wägt die Kathode des Kupfercoulometers und liest das Aräometer ab. Den geladenen Sammler läßt man bis zum folgenden Tage stehen und schreitet zur

Entladung.

Nach Einsetzen der gewogenen Kathode des Kupfercoulometers *CuC* entlädt man den Sammler *T* mit der gleichen konstant gehaltenen Stromstärke von 3 Ampère. Zu Beginn des Stromdurchganges liest man den Stand des Aräometers ab, der mit dem am Schlusse der Ladung nahe zusammenfällt. Während des Fortganges der Entladung wird die Gesamtspannung der Zelle und die Spannung jeder Elektrode gegen die Cadmiumelektrode in der gleichen Weise gemessen wie vorher, und es werden die Ergebnisse in die zugehörigen Kurvenzeichnungen der Ladung eingetragen. Hat die Klemmspannung eine Abnahme von 10 % ihres bei Stromfluß gemessenen Anfangswertes erreicht, so ist die Entladung beendigt. Man wägt jetzt die Kathode des Coulometers wieder und liest das Aräometer ab. Aus der abgeschiedenen Kupfermenge ergibt sich die Kapazität des Sammlers, welche er bei der benutzten Stromstärke besitzt.

Schaltungsskizze 14.
(Bezeichnung wie bei Skizze No. 13.)



Die Kurven der Klemmspannung ergeben etwa die Fig. 39 (S. 94). *DKF* zeigt den Verlauf der Lade-, *DE* der Entladespannung; 2,0 Volt ist die Spannung im Ruhezustande. Die Fläche *DGHE* entspricht der entnommenen, *DGJF* der zugeführten elektrischen Energie, da die Zeit bei konstanter Stromstärke der Strommenge proportional ist. Der Energienutzeffekt des Sammlers ist durch das Verhältnis der beiden Flächen gegeben. Man bestimmt es, indem man

zunächst *DGJFK* ausschneidet und das Papierstück wägt und dann mit *DGHE* ebenso verfährt. Die auf die Spannungen der einzelnen Elektroden bezüglichen Kurvenzeichnungen lehren, in welchem Maße die Vorgänge an jeder der Elektroden am Zustandekommen der Verlustfläche *HEDKFI* beteiligt sind.

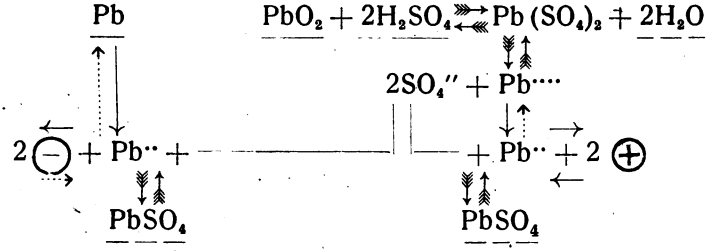
Der Nutzeffekt des Sammlers nach der Strommenge entspricht dem Verhältnis der Abszissenstücke *GH/GJ* bzw. der bei der Entladung und der Ladung im Kupfercoulometer abgeschiedenen Kupfermengen.

Erläuterung: Die chemische Gesamtreaktion, welche dem Bleisammler zugrunde liegt, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftarrows}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

Sie zeigt insonderheit, daß sich die Schwefelsäure bei der Entladung verdünnt, bei der Ladung konzentriert.

Die besonderen elektrochemischen Vorgänge verlaufen nach dem Schema:



In diesem deuten die abwärts und nach außen gerichteten, ausgezogenen, ungefiederten Pfeile die Richtung der Entladevorgänge, die nach innen und aufwärts weisenden gestrichelten Pfeile die Richtung der Ladevorgänge an; ausgezogene Unterstreichung bezeichnet die bei der Entladung verschwindenden und bei der Ladung wieder entstehenden Stoffe, gestrichelte Unterstreichung die bei der Entladung entstehenden und bei der Ladung wieder verschwindenden Stoffe. Die gefiederten Pfeile zeigen chemische Gleichgewichte an.

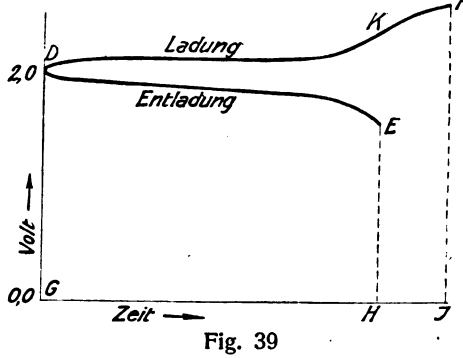


Fig. 39

Das Schema besagt, daß die Vorgänge bei der Ladung,

solange sie sich auf Bleiverbindungen erstrecken, die völlige Umkehrung von denen bei der Entladung sind. Wäre demgemäß die von diesen gelieferte EMK vom Betrage P der von jenen verbrauchten gleich, so müßten die Klemmspannungen von Entladung und Ladung im Verhältnis $P - J.W : P + J.W$ stehen. Da W, der innere Widerstand des Bleisammlers, sehr klein, meist kleiner als 0,01 Ohm ist und P nahe an 2 Volt liegt, so dürften auch bei größeren Stromstärken beide Beträge um höchstens wenige Prozent auseinanderliegen. Der tatsächlich beobachtete Abstand ist aber etwa das Zehnfache hiervon. Das rührt vor allem daher, daß das Potential der Bleisuperoxydelektrode nach S. 71, entsprechend dem Vorgang: $PbO_2 + 4\,H^{\cdot} - 2\,F \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O$ sich zu

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F} ln\ k\ \frac{^cPbO_2 \cdot c^4H^{\cdot}}{^cPb^{\cdot\cdot} \cdot c^2H_2O}$$

oder da $^cPbO_2$ und ^cH_2O konstant sind

$$= \frac{RT}{2F} ln\ k\ \frac{c^4H^{\cdot}}{^cPb^{\cdot\cdot}}$$

ergibt, also in hohem Grade abhängig ist von der Konzentration des $H^{\cdot}$, d. i. der Schwefelsäure in ihrer unmittelbaren Umgebung. Das Aräometer zeigte zwar nur eine verhältnismäßig geringe Verminderung der Säurekonzentration bei der Entladung und eine gleiche Wiedervermehrung bei der Ladung an. Da aber, wie unser Schema lehrt, der Säureverbrauch bzw. die Rückbildung der freien Säure durch die anodischen Vorgänge erfolgt, wird die an der Bleisuperoxydelektrode und in ihren Poren tatsächlich herrschende Säurekonzentration während der Entladung viel kleiner, während der Ladung viel größer sein als im übrigen Elektrolyten. Denn sie kann sich mit dieser nur durch die langsam verlaufende, freiwillige Diffusion ausgleichen. In erster Linie deshalb liegt bei der Entladung das Potential der Superoxydelektrode erheblich weniger positiv als bei der Ladung, und ist die bei jener zu gewinnende EMK vom Betrage P_1 kleiner als die bei dieser zu überwindende Gegenspannung vom Betrage P_2, das Verhältnis beider Klemmspannungen ist also in Wirklichkeit $P_1 - J.W : P_2 + J.W$. Demgemäß zeigt auch die gegenseitige Lage der gegen Cadmium gemessenen Einzelspannungen der Elektroden, daß der größere Anteil der Verlustfläche $K\,D\,E$ auf die Superoxydelektrode entfällt. Dieses Verhalten wird bestehen bleiben, solange die Schwefelsäure am Bleisuperoxyd schneller verbraucht bzw. erzeugt wird als die Diffusion die sich dadurch gegen den übrigen Elektrolyten ausbildenden Konzentrationsunterschiede in der gleichen Zeit wieder beseitigen kann, d. h. solange man mit endlichen Stromstärken arbeitet, also den Bleisammler praktisch ge-

braucht. Je größer die Stromstärke ist, um so weiter werden P_1 und P_2 auseinander liegen.

Wenn schließlich, das Ende der Entladung anzeigend, die Kurve der Superoxydelektrode rasch sinkt, so rührt das daher, daß jetzt aus Mangel an reaktionsfähigem Superoxyd die Lösung an der Anode nicht mehr mit dem daraus in die Schwefelsäure übergehenden $Pb(SO_4)_2$ gesättigt ist, der Faktor K in obiger Formel also unter seinen Gleichgewichts-, also Sättigungwert, sinkt. Tritt Ähnliches in bezug auf die Sättigung der Lösung an $PbSO_4$ bei der Ladung an einer von beiden oder beiden Elektroden in solchem Grade ein, daß der Strom nicht mehr in jedem Augenblick die seiner Stärke entsprechende Menge von $Pb^{\cdot\cdot}$ an den Elektroden vorfindet, so muß er, soll seine Stärke konstant bleiben, neue Vorgänge veranlassen. Diese bestehen dann in der Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff aus der Schwefelsäure und verlangen höhere Spannung als die an den $Pb^{\cdot\cdot}$ sich vollziehenden Ladevorgänge. Dabei zeigt sich, daß an der Superoxydelektrode zur Sauerstoffentwickelung ein nur geringer Mehrbetrag an Spannung erforderlich ist, an der Bleielektrode aber ein beträchtlicher zufolge der für die Wasserstoffentwickelung auch am schwammigen Blei benötigten Überspannung. In dem Maße, wie ein immer größerer Teil des Stromes hier auf die Wasserstoffentwickelung entfällt, steigt die Ladespannung der Bleielektrode rasch um 0,2 bis 0,3 Volt an, um wieder nahezu konstant zu werden, wenn der Hauptteil des Stromes diesem Vorgange dient. Demgemäß fällt die Verlustfläche $FKDEHJ$ im wesentlichen den Vorgängen an der Bleielektrode zur Last und ist jede unnötige Ausdehnung der Ladung nach Wiedereintritt annähernd konstanter Spannung zu vermeiden.

Beim Betrieb von Batterien macht man hiervon nur zeitweilig Ausnahmen, um durch die Gasentwicklung zu rühren und dadurch die örtlichen Konzentrationsänderungen der Säure, welche bei Entladung und Ladung eintreten, zu beseitigen. Auch macht die Vergröberung des auf den Superoxydelektroden entstehenden Bleisulfates, die sog. Sulfatierung, hin und wieder längere Überladung erwünscht.

Die für das Verhalten der Spannung des Bleisammlers wichtige Erscheinung, daß der Konzentrationsausgleich zwischen der Schwefelsäure in der Nähe und Ferne der Elektroden nur langsam geschehen kann, beeinflußt auch in sehr wichtiger Weise die Kapazität des Bleisammlers. Aus dem Schema der in diesem sich abspielenden elektrochemischen Vorgänge wird dargetan, daß das Bleisuperoxyd durch seinen Übergang in $Pb(SO_4)_2$ elektromotorisch wirkt. Da

dieser durch die Schwefelsäure vermittelt wird, kann Bleisuperoxyd nur so weit elektromotorisch wirken, als es mit Schwefelsäure in Berührung steht. In den Poren der Superoxydelektrode und dicht an ihr kann aber durch die Entladungsvorgänge die Schwefelsäure früher verbraucht sein als das Bleisuperoxyd. Um auch die von diesem dabei übrigbleibenden Teile zur Betätigung zu bringen, müssen neue Schwefelsäuremengen bis zu ihnen herandringen. Das kann aber um so weniger geschehen, je weniger Zeit hierfür zur Verfügung steht, je schneller, mit je größerer Stromstärke der Sammler entladen wird. Es werden dann gewisse Anteile des Bleisuperoxyds mangels Berührung mit Schwefelsäure von der elektromotorischen Betätigung ausgeschaltet sein. So kommt es, daß die Kapazität eines Bleisammlers keine konstante Größe ist, sondern kleiner wird, wenn die Entladezeit kürzer, die Entladestromstärke größer wird. Hat man einen Bleisammler mit höherer Stromstärke völlig entladen und überläßt ihn dann einige Zeit sich selbst, so zeigt er wieder Kapazität: er hat sich „erholt", weil während der Ruhepause die Schwefelsäure Zeit fand, an das unbenutzt gebliebene Superoxyd heranzudiffundieren.

Eine beliebige Steigerung der einem Sammler bzw. einer Sammlerbatterie zu entnehmenden Stromstärke verbietet sich also schon im Hinblick auf tunlichste Ausnutzung der verfügbaren Kapazität. Hierzu kommt in gleichem Sinne die Rücksicht auf die Haltbarkeit des Sammlers. Denn die in ihm vor sich gehenden chemischen Vorgänge bedingen Volumenänderungen in den aktiven Massen, da das spezifische Gewicht der verschwindenden und der entstehenden Stoffe ein verschiedenes ist. Vollziehen sich diese zu schnell, so lockert sich das Gefüge der aktiven Masse und diese kann schließlich zerfallen. Besonders die Superoxydelektrode, an der PbO_2 und $PbSO_4$ auf dem Bleigerüst in fortwährendem Wechsel auseinander entstehen, ist in dieser Hinsicht gefährdet. Die Technik begegnet dem dadurch, daß sie in der „Großoberflächenplatte" die Berührungsfläche zwischen PbO_2 und Bleigerüst möglichst vergrößert. Sammler mit solchen Superoxydelektroden erlauben eine Herabsetzung der Entladezeit auf eine Stunde, während diese bei gepasteten Elektroden niemals so kurz sein darf, meist nicht unter 3 Stunden herabgeht.

Auch für die Begrenzung der Ladestromstärke kommen die eben erörterten Gesichtspunkte in Betracht. Zu ihnen gesellt sich aber noch der Umstand, daß der normale Ladevorgang an bzw. in beiden Elektroden eine ausreichende Konzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$ verlangt, die sich immer erst und keineswegs unendlich schnell aus dem festen $PbSO_4$ ergänzen

muß. Geschieht dies nicht in genügendem Maße, so tritt die Gasentwickelung zu zeitig ein und der Nutzeffekt verschlechtert sich. Dies führt dahin, daß der höchst zulässige Wert der Stärke des Ladestromes meist niedriger ist als der des Entladestromes, z. B. bei Großoberflächenanoden die Ladung mindestens zwei Stunden erfordert.

Da die maximale Lade- und Entladestromstärke hiernach in sehr erheblichem Maße auch von der Struktur der aktiven Masse abhängt, kann sie nur empirisch für jede Sammlertype ermittelt werden. Dies geschieht seitens der die Sammler herstellenden Firmen und wird den Abnehmern angegeben. Auf diese Begrenztheit bei der Benutzung von Akkumulatorenbatterien wurde oben (S. 2 u. 3) schon hingewiesen. Die in der vorstehenden Aufgabe zur Beobachtung gekommenen Erscheinungen geben nun auch die Begründung für diese beim Gebrauch des Bleisammlers stets zu berücksichtigenden Eigenheiten.

Versuch 27. Untersuchungen an Trockenelementen.

Vorbemerkung: Unter einem Trockenelement versteht man ein galvanisches Element, welches den Elektrolyten unbeweglich und verschlossen enthält, sodaß keine Flüssigkeit austreten oder verdunsten kann.

Sein eigentliches Verwendungsgebiet ist das für intermittierende Schwachströme von 0,2 bis 0,3 Amp und für wenige Sekunden dauernde Starkströme bis 10 Amp.

Eine ausgedehnte Anwendung finden Trockenelemente z. B. für Taschenlampenbatterien, die wir wegen ihrer leichten und wohlfeilen Beschaffungsmöglichkeit für die Untersuchung auswählen. Sie bestehen in überwiegendem Maße aus 3 hintereinander (auf Spannung) geschalteten Elementen vom Leclanchétypus (S. 59), deren Herstellung kurz die folgende ist.

Ein inniges Gemisch von gepulvertem Braunstein und Graphit wird mit wenig Elektrolyt (s. u.) angefeuchtet, vermittels einer entsprechenden Form als Zylinder um einen Kohlestab gepreßt und in weitmaschiges Leinentuch fest eingebunden. Diese „Puppe" wird mit einem Zentrierkreuz aus Pappe in einen zylindrischen Zinkbecher eingesetzt und der verbleibende Zwischenraum mit einer etwa 20-prozentigen Chlorammoniumlösung, der etwas Chlorzink und wenig Sublimat (zwecks Amalgamation des Zinkes) zugesetzt ist, gefüllt. Man läßt einige Stunden stehen, damit sich die Puppe vollsauge, gießt aus und füllt abermals mit demselben Elektrolyten, nachdem man ihn mit der Versteifungsmasse — z. B. Weizenmehl mit wenig Gips od. dgl. — angerührt hat. Nach kurzem Erhitzen auf 70–80° C erstarrt der Inhalt beim Erkalten.

Die Elemente werden dann nach Überschieben eines Pappringes über die Kohle mit Pech oder dgl. vergossen. Die Kohle erhält eine Messingkuppe aufgeschlagen.

Die Taschenlampen werden meist mit einer Metalldrahtlampe für 3,5 Volt und 0,2 Amp. gebrannt, erfordern also 0,7 Watt. Mit der Hälfte dieser Leistung brennen sie noch leidlich. Brennen sie mit 0,2 Amp., so ist also ihr Widerstand 3,5/0,2 = 17,5 Ohm.

Wir zerlegen eine Batterie in ihre drei Elemente und bestimmen an je einem:

1. Die Strom- und Energiekapazität unter Verhältnissen, wie sie für ihren eigentlichen Zweck vorliegen.
2. Die Leistung bei verschiedenen äußeren Widerständen.
3. Die Lagerbeständigkeit.

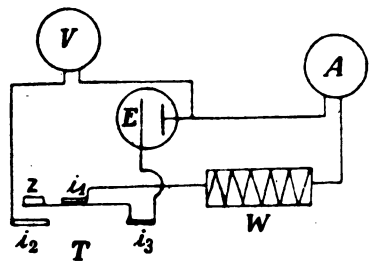
Ausführung.

1. Strom- und Energiekapazität.

Da die Taschenlampenbatterie beim Gebrauche über den angenähert konstanten Widerstand der Lampe von 17 Ohm geschlossen ist und ein Element etwa $^1/_3$ der Leistung der Batterie zu bestreiten hat, so schließen wir dieses über 5 Ohm und notieren in bestimmten Zeitintervallen die Stromstärke. Dieses wird solange fortgesetzt, bis die Leistung auf die Hälfte von 0,23, also auf 0,125 Watt, gesunken ist. Da die Leistung durch $i^2 Wa$ gegeben ist, wird der Versuch abgebrochen, wenn die Stromstärke auf $i = \sqrt{\frac{0{,}125}{Wa}}$ Amp. gesunken ist.

Schaltungsskizze 15.

A Milliampèremeter 0 bis 1 Ampère, bekannter Widerstand. (Präzisions-Ampèremeter S. 17.)
V Voltmeter 0 bis 3 Volt (S. 17). Gute Dämpfung mit wenigstens 200 Ohm Widerstand.
W Widerstand von 5 Ohm, entweder besonders angefertigt oder Stöpselrheostat (S. 32, Fig. 20).
T Taster (S. 28, Fig. 16).
E Zu untersuchendes Element.



Um ein Einzelelement in den Stromkreis schalten zu können, lötet man entweder an den Zinkbecher und an die Messingkuppe der Kohle je einen Kupferdraht, oder man bedient sich des in Fig. 40 gezeichneten Stativs.

a ist eine Holz- oder Hartgummiplatte von etwa 10 mm Dicke, 60 mm Länge und 20 mm Breite, auf welche die gleich breite 1 mm

dicke Messingplatte *b* — rechts vermittels der Schraubenklemme (S. 11 Fig. 3 c) kl_1 — geschraubt ist.

An der der Schraubenklemme kl_1 gegenüberliegenden Seite ist in *a* der 10 mm dicke, 60 mm lange Messingrundstab *c* eingelassen, an dem oben die 3 mm dicke, 10 mm breite und 40 mm lange Messingschiene mit der Schraubenklemme kl_2 befestigt ist. Durch diese Schiene geht die 20 mm lange Stellschraube *s*.

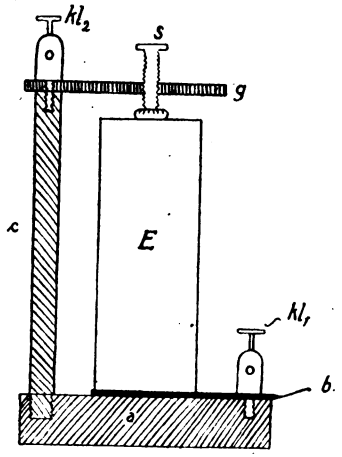


Fig. 40

Man setzt das Element *E* auf die Platte *b*, wodurch das Zink in Kontakt mit kl_1 kommt und bewirkt durch Drehen von *s* bis zur Berührung mit der Messingkuppe der Kohle deren Verbindung mit kl_2.

Vermittels kl_1 und kl_2 kann dann das Element bequem in den Stromkreis geschaltet werden.

Durch den Taster *T (Schaltungsskizze 15)* ist für gewöhnlich i_1 mit i_3 verbunden, und wenn man eine zuvor offene Verbindung — etwa von *A* mit *W* — schließt, ist das Element durch diese beiden geschlossen und der Versuch kann damit beginnen. Jedesmal, wenn man eine Ablesung der Stromstärke gemacht hat, bestimmt man unmittelbar darauf die *EMK* am Voltmeter *V*, indem man auf den Knopf *z* des Tasters *T* drückt, dadurch die Verbindung von i_1 mit i_3 lösend, die von i_1 mit i_2 herstellend. Diese Ablesung hat sehr schnell zu geschehen; denn man wird beobachten, daß mit andauernder Anschaltung des Voltmeters an die Zelle die durch dieses angezeigte *EMK* langsam ansteigt, und es gilt eben den zu Anfang sich zeigenden niedrigsten Wert zu ermitteln.

Die Resultate der Messungsreihe vereinigt man in einer Übersicht folgender Art.

Übersicht 9.

Wa = 5 Ohm (strenggenommen plus Ampèremeterwiderstand).

Zeit in Minuten	i Amp.	Klemmspannung $Kl = i\,Wa$	EMK	$Wi = \frac{EMK - Kl}{i}$	Watt = $i^2\,Wa$ od. $Kl \times i$
0					
10					
usw.					

Die Werte von Zeit und Stromstärke werden als Abszissen und Ordinaten zur Zeichnung eines Schaubildes benutzt. Angenommen es sei dabei eine Kurve der Gestalt *b c* in Fig. 41 entstanden, dann kann man die Stromkapazität durch Ausschneiden und Auswägen der Papierstücke *a e f d* und *a b c d* (S. 93/94) ermitteln, indem man beachtet, daß ersteres $100 \times 0{,}3 = 30$ Ampèreminuten entspricht.

Schneller und mit meist hinreichender Genauigkeit gelingt dies durch Auszählen der kleinen Felder, deren jedes in unserer Figur 41 $10 \times 0{,}05 = 0{,}5$ Ampèreminuten entspricht. Man ermittelt zunächst die ganzen Felder, die in die Fläche *a b c d* fallen.

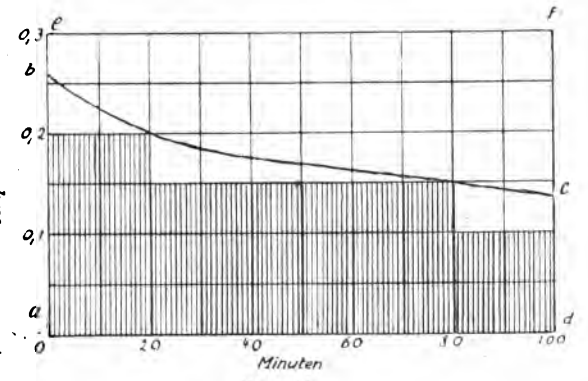


Fig. 41

Sie sind schraffiert gezeichnet und ihre Zahl ist in dem vorliegenden Falle 30. Weiter schätzt man, wieviel ganze Felder die noch an der Fläche fehlenden, von der Kurve *b c* durchschnittenen, hier nicht schraffierten Felder ergeben; es sind 5. Wir haben mithin in Summa 35 Felder à $0{,}5 = 17{,}5$ Ampèreminuten oder 0,29 Ampèrestunden. Das ist die Stromkapazität, die mit *Sk* bezeichnet sei. Ist dann *Ek* die Energiekapazität, so gilt $Ek = \frac{Sk^2 \cdot Wa}{t}$ Watt (Volt-Ampère)-stunden,

denn $Ek = Kl$ (Klemmspannung) $\cdot\, i\, t$.

$Kl = i\, Wa$.

$Ek = i\, Wa \cdot i\, t$.

$i\, t = Sk$; $i = \frac{Sk}{t}$.

Bei unserem Versuch ist $Wa = 5$ Ohm.

$t = 100$ Minuten oder 1,66 Stunden.

$Sk = 0{,}29$ Ampèrestunden.

Der Versuch wird nach 2 Tagen mit demselben Element wiederholt. Nach dieser Zeit hat es sich erholt und man kann erneut eine bestimmte, allerdings kleinere Menge elektrischer Energie gewinnen und in derselben Weise ermitteln.

Für die Leistung eines Elementes ist sein innerer Widerstand von maßgeblicher Bedeutung. Seine Bestimmung nach

$$Wi = \frac{EMK - Kl}{i} \text{ (S. 62)}$$

mag für die meisten Fälle genügen, fällt aber besonders bei kleinen Widerständen stets zu hoch aus.

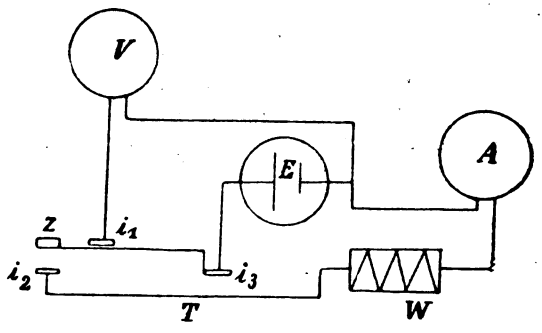
Der Fehler, den man immer begeht, wenn man die *EMK* eines Elementes mit dem Voltmeter mißt (S. 62), kann bei dem großen Verhältnis der Widerstände von Voltmeter und Element vernachlässigt werden. Dagegen fällt eine Ungenauigkeit ins Gewicht, die in folgendem ihren Grund hat.

Die *EMK* eines Elementes sinkt wegen Verarmungserscheinungen an seinen Elektroden beim Arbeiten um so mehr, je größer die Stromstärke ist und steigt beim Öffnen wieder an. In obige Gleichung für *Wi* muß nun diejenige *EMK* eingesetzt werden, welche bei Lieferung des Stromes *i* obwaltet. Unterbrechen wir nun den Strom unter gleichzeitiger Anschaltung des Voltmeters, so ist selbst bei sehr schneller Ablesung nicht zu vermeiden, daß in der kurzen Zeit ein wenn auch kleiner Anstieg der *EMK* über den während des Stromflusses herrschenden Wert stattgefunden hat.

2. Leistung bei verschiedenen äußeren Widerständen.

Schaltungsskizze 16.

A Milliampèremeter mit 2 Meßbereichen von 0 bis 1 und 0 bis 5 Ampère (Präzisionsampèremeter S. 17).
V Voltmeter 0 bis 3 Volt (S. 17).
W Stöpselrheostat (S. 32 Fig. 20).
T Taster (S. 28 Fig. 16).
E Zu untersuchendes Element.



Ein zweites Element wird entsprechend der *Schaltungsskizze 16* in den Stromkreis gebracht, wobei das Voltmeter wegfallen kann. Es werden nun nacheinander bei *W* 20, 15, 10, 8, 5, 4, 3, 2, 1, 0 Ohm eingeschaltet und jedesmal für kurze Zeit durch Drücken auf den Knopf *z* des Tasters *T* i_1 und i_2 miteinander verbunden und die

Stromstärke abgelesen. Die Kurve, welche man erhält, wenn man die zusammengehörigen Werte von Stromstärke und äußerem Widerstand graphisch verwertet, gibt einen guten Überblick über die Momentanleistung des Elementes bei verschiedener Beanspruchung. Diese ist bei einem Element bestimmter *EMK* außer vom inneren Widerstand von der Reaktionsgeschwindigkeit des Depolarisators abhängig.

3. Lagerbeständigkeit.

Von einem Trockenelement verlangt man nicht nur eine bestimmte Kapazität und Leistung, sondern auch, daß es diese bei Nichtbeanspruchung möglichst lange unverändert beibehält. Bezüglich der Lagerbeständigkeit zeigen die verschiedenen Typen der Elemente oft große Unterschiede.

Zur Untersuchung auf Lagerbeständigkeit benutzen wir das dritte der Elemente und schalten es etwa alle 14 Tage gemäß *Schaltungsskizze 16* in den Stromkreis ($W = 4$ Ohm). Das Voltmeter zeigt dann die EMK_1 vor Stromfluß an. Nun drückt man auf den Knopf z des Tasters T, liest die Stromstärke ab und direkt nach dem Öffnen abermals EMK_2 während Stromschluß.

Die Resultate vereinigt man in eine

Übersicht 10.

Zeit in Tagen	EMK_1	EMK_2	$Kl = iWa$	i Amp.	$Wi = \frac{EMK_2 - Kl}{i}$

Eine graphische Darstellung der zusammengehörigen Werte der Zeit einerseits von i, EMK_1 und Wi andererseits ist auch hier einem guten Überblick dienlich.

Bei Untersuchungen auf Lagerbeständigkeit, wo es sich nicht wie hier um eine bloße Übungsaufgabe handelt, wird man stets mindestens 2 Elemente benutzen. Im Falle nämlich, daß eines aus irgend einem Grunde ausfällt, verliert man so keine Zeit. Auch kann sich unter Umständen ein Element abnorm verhalten.

Man wird ein Urteil darüber gewinnen, inwieweit eine Änderung des inneren Widerstandes oder andere Umstände für die zeitliche Abnahme der Leistung verantwortlich zu machen sind.

Erläuterung.

Der dem Leclanché-Element zugrundeliegende Vorgang ist, soweit bis jetzt bekannt, der folgende:

1) $Zn + MnO_2 + H_2O = Zn(OH)_2 + MnO$

oder, da der Elektrolyt NH_4Cl auf $Zn(OH)_2$ nach

2) $2\,NH_4Cl + Zn(OH)_2 = 2\,NH_3 + ZnCl_2 + 2\,H_2O$

einwirkt·

3) $Zn + MnO_2 + 2\,NH_4Cl = ZnCl_2 + 2\,NH_3 + MnO + H_2O$

Im einzelnen spielt sich dieser Vorgang an den Elektroden folgendermaßen ab:

zu lesen →	Elektrolyt	← zu lesen
$Zn + 2\,F \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$	$2\,Cl'\ 2\,NH_4^{\cdot}$	$2\,OH' + MnO \leftarrow 2\,F - H_2O + MnO_2$

Es entstehen also, wenn sie arbeitet, OH-ionen an oder in der MnO_2-elektrode, und da deren Potential gemäß dem elektromotorisch wirksamen Vorgang (S. 71)

$$MnO_2 + H_2O - 2\,F \rightleftarrows MnO + 2\,OH'$$

$$\text{durch } \varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot ln\ k\ \frac{{}^cMnO_2 \cdot {}^cH_2O}{{}^cMnO \cdot {}^{c^2}OH'}$$

bzw. (da ${}^cMnO_2$ und ${}^cMnO$ als Bodenkörper und ${}^cH_2O$ wegen seines Überschusses als konstant gelten können)

$$\text{durch } \varepsilon = \frac{RT}{2F} \cdot ln\ \frac{k}{{}^{c^2}OH'}$$

gegeben ist, so sieht man, daß bei Stromentnahme das Potential der MnO_2-elektrode und damit auch die *EMK* des Elementes absinken muß. Dieses wird um so mehr der Fall sein, je stärkere Ströme entnommen werden, weil dadurch das Verhältnis der in der Zeiteinheit entstehenden zu den durch Abdiffusion verschwindenden OH-ionen wächst. Die Abdiffusion ist aber bei der besonderen porösen Form der Elektrode erschwert, und wesentlich aus diesem Grunde beobachten wir trotz konstantem äußeren Widerstand bei dauernder Stromentnahme ein beständiges Absinken der Stromstärke.

Die Erscheinung der Erholung nach Stromunterbrechung ist genau wie beim Bleisammler (S. 97) hier dem Umstande zuzuschreiben, daß dadurch die OH-ionen Zeit zur Abdiffusion finden; jedoch kann die *EMK* nie den Wert des frisch zusammengesetzten Elementes wieder erreichen, da, wie der Gesamtvorgang 3) zeigt, durch die Bildung von NH_3 ein

gewisser Betrag an OH' im Elektrolyten auch nach Ausgleich der Konzentrationsunterschiede verbleibt.

Die Stromkapazität beträgt nur einen verhältnismäßig kleinen Teil derjenigen, die das im Element enthaltene MnO_2 nach Gl. 3 geben könnte, wenigstens bei der Leistung, die hier verlangt wird. Will man den Ausnutzungsfaktor des Depolarisators kennen lernen, so muß man in einem ungebrauchten Element das MnO_2 bestimmen. Daß dessen elektromotorische Ausnutzung keine quantitative ist, dürfte in erster Linie darauf zurückzuführen sein, daß seine Vermischung mit dem Graphit keine molekulare ist. Davon wird auch z. T. die Leistung abhängen.

Für letztere ist aber, wie schon oben bemerkt, wesentlich der innere Widerstand bestimmend. Dieser steigt besonders bei ungebrauchten Elementen bei längerem Lagern oft zu erheblichen Werten an, und wenn man derartige Elemente öffnet, dann ist der Elektrolyt steinartig erhärtet. Solchen Verhältnissen begegnet man nicht bei den nicht als Trockenelemente hergerichteten Leclanché-Elemente, wo sich höchstens das Salz $Zn(NH_3)_2Cl_2$ auskristallisiert findet.

Die Erklärung ist wohl in folgendem zu suchen. Nach Gl. 3 braucht ein Mol MnO_2, welches 2 F oder $2 \times 26{,}8$ Ampèrestunden liefert, 2 Mole oder 107 g NH_4Cl. Bei den kleinen Mengen, welche von letzterem in dem geringen Elektrolytvolumen eines Trockenelementes enthalten sind, wird schon bei mäßiger Stromentnahme das Verhältnis des entstehenden NH_3 zu dem verbleibenden NH_4Cl beträchtlich werden, während das Verhältnis von NH_3 zu $ZnCl_2$, wie ebenfalls aus Gl. 3 hervorgeht, ein konstantes ist. Die Fällung des Zinkes als Hydroxyd oder basisches Salz durch NH_3 unterbleibt aber nur bei einem Überschuß an NH_3 über $ZnCl_2$ oder an NH_4Cl über NH_3, und so scheinen bei einem Trockenelement die Verhältnisse zur Entstehung basischer Salze besonders günstig zu sein, die vermutlich mit der Zeit mit dem Wasser zementartig erhärten, im Gegensatz zu einem nicht als Trockenelement hergerichteten Leclanché-Element, wo wegen des großen Elektrolytvolumens stets ein Überschuß an NH_4Cl vorhanden ist und zudem dem NH_3 die Möglichkeit zur Verdunstung gegeben ist.

Die begrenzte Lagerbeständigkeit der Trockenelemente wird ebenfalls zum Teil hierauf zurückzuführen sein, zum Teil aber auch durch Lokalaktion am Zink (die man durch Amalgamation zurückdrängt) und durch inneren Kurzschluß bedingt.

B. ABSCHEIDUNG DER METALLE AUS IHREN SALZLÖSUNGEN.

1. Aufgabe. Elektroanalyse. (F. 12, 1a.)

Allgemeine Vorbemerkung: Auf S. 89 und 90 ergab sich, daß zur elektrolytischen Abscheidung des Cadmiums aus n-Cd SO_4-lösung auf einer Platinelektrode, wenn wir diese mehr und mehr kathodisch polarisieren, d. h. mehr und mehr negativ machen, gerade die Spannung oder das Potential genügt, welches Cadmium in dieser Lösung zeigt. Setzt man Reversibilität voraus, so gilt dies auch für die Fällung anderer Metalle aus ihren Salzlösungen und auch für andere als normale Konzentrationen und man kann sagen, bei der Elektrolyse fällt ein Metall aus seiner Salzlösung der Konzentration c, wenn die Kathode das Potential aufweist, welches das abzuscheidende Metall in der Lösung dieser Konzentration c zeigt. Daraus folgt zugleich, daß dieses Potential nicht genügt, um sämtliches in der Lösung befindliche Metall zu fällen. Denn da mit der Abscheidung dessen Konzentration sich ändert, muß zur andauernden Abscheidung auch das Potential dauernd geändert werden.

Das Potential, welches ein Metall in der Lösung seines Salzes der Konzentration c_M, wenn diese von der Ionenkonzentration nicht sehr verschieden ist, zeigt, ist bei 17° C

$$\varepsilon_M = A_M + \frac{0.058}{n} \log c_M$$

wenn man in Gl. 7 (S. 70) für R, F uud T deren Werte einsetzt und den natürlichen in den dekadischen Logarithmus verwandelt. Dieses wäre daher bei Reversibilität auch das Potential der beginnenden Abscheidung, Die vorausgesetzte Reversibilität ist nun aber vielfach nicht vorhanden. Jedenfalls zur Überwindung besonderer Reibungswiderstände wird vielmehr ein Mehrbetrag benötigt, der meist sehr klein, nur bei den Eisenmetallen Co, Ni und Fe, zumal bei gewöhnlicher Temperatur, beträchtlich ist und den wir mit η_M bezeichnen wollen. Daher gilt streng genommen für das Potential der beginnenden Abscheidung

$$\varepsilon_M = A_M + \frac{0.058}{n} \log c_M - \eta_M.$$

Für die quantitative Bestimmung eines Metalls durch Elektrolyse interessiert nicht nur die Kenntnis des Potentials, bei dem seine Abscheidung aus der zur Analyse vorliegenden Lösung beginnt, sondern auch das, bei dem sie beendet ist.

Theoretisch ist ein Metall restlos aus seiner Lösung entfernt, wenn seine Konzentration und daher auch die seiner Ionen gleich Null ist.

Dazu gehört ein Potential ∞, wie man sieht, wenn man in der Gl. c_M = Null setzt. Das zu erreichen, ist praktisch weder möglich noch notwendig, denn praktisch gilt ein Metall quantitativ entfernt, wenn wir es mit unseren analytischen Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen können. Dies dürfte gewöhnlich bei einer Gesamtkonzentration (nicht Ionenkonzentration) 10^{-6} der Fall sein.

Für einfache, also nicht komplexe Salzlösungen, wo wir Gesamt- und Ionenkonzentration fürs erste gleich setzen können, wäre mithin das Potential der beendeten Metallabscheidung, das wir mit ε_{Mo} bezeichnen wollen,

$$\varepsilon_{Mo} = A_M + \frac{0.058}{n} log\ 10^{-6} - \eta_M$$

$$= A_M - \frac{0.348}{n} - \eta_M$$

Bezeichnet man mit ε_{Mc} das Potential der beginnenden Metallabscheidung, so ist

$$z_M = \varepsilon_{Mc} - \varepsilon_{Mo} = \frac{0.348 + 0.058\ log\ c_M}{n}$$

die Fällungszone.

Was von den Metallen gesagt wurde, gilt auch für den Wasserstoff. Zu seiner Abscheidung aus einer Lösung der H'-konz. c_H. benötigt man strenggenommen ein Potential bei Atmosphärendruck und 17° C

$$\varepsilon_H = A_H + 0.058\ lg\ c_H. - \eta_H \quad \text{(S. 80)}$$

wo η_H die analoge Bedeutung hat wie η_M und Überspannung genannt wird.

Da zur Elektroanalyse ausschließlich wässrige Lösungen benutzt werden, in denen H-ionen nie fehlen, so spielt die Wasserstoffentwicklung bzw. die relative Lage von ε_H zu z_M eine maßgebliche Rolle, die durch folgende Betrachtungen erläutert werden soll, wobei die Annahme gemacht wird, daß η_H bei konstanter Temperatur eine Konstante ist, ε_H also nur von c_H. abhängt, was nicht zutrifft. (S. 113.)

Die im folgenden gezeichneten Horizontalen *A B* bedeuten, wie in Fig. 38 (S. 88), Potentiallinien. *A* sei das Potential des als Kathode dienenden Platins vor der Elektrolyse. Dieses verschiebt sich beim Einschalten des Stromes auf der Linie *A B* im Sinne des Pfeiles nach links zu negativeren Werten. ε_H ist das Entladungspotential des Wasserstoffs und der dicke Strich z_M die Fällungszone des Metalls.

Fall I. Das Potential der Kathode erreicht beim Einschalten des Stromes zuerst ε_H und wird hier durch die einsetzende Wasserstoffent-

wicklung festgehalten. Während bei andauernder Metallfällung das Kathodenpotential in dem Maße, wie durch Herauselektrolysieren des Metalls dessen Ionenkonzentration sinkt, sich nach links verschiebt, bleibt es bei andauernder Wasserstoffentwicklung und konstanter kleiner Stromstärke annähernd konstant. Denn wenigstens bei Säuren, die bei der Elektrolyse an der Anode nur Sauerstoff geben, findet bei gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung nur eine Zersetzung von Wasser statt, und trotzdem Wasserstoffionen herauselektrolysiert werden, findet praktisch keine Änderung der Wasserstoffionenkonzentration statt, weil die äquivalente Menge OH′ an der Anode verschwindet. Indem das Kathodenpotential also bei ε_H festgehalten wird, wird z_M nicht erreicht und kein Metall gefällt.

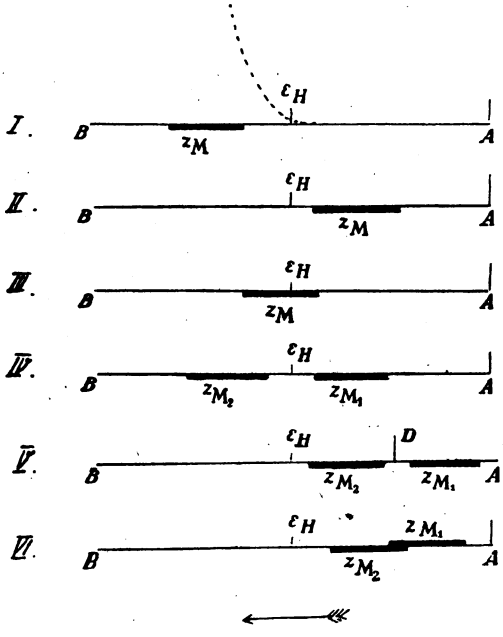


Fig. 41a

Nur wenn z_M nahe an ε_H liegt, kann bei größeren Stromdichten das Potential der Kathode in z_M hineingelangen, da die Strompotentialkurve etwas gegen $A\,B$ geneigt ist (wie es durch die punktierte Linie angedeutet ist) und dann neben Wasserstoff auch Metall abgeschieden wird.

Fall II. Das Potential der Kathode durchschreitet z_M ehe es ε_H erreicht. Hier ist quantitative Metallfällung ohne weiteres möglich.

Fall III. ε_H liegt inmitten von z_M. Hier werden die ersten Anteile des Metalls ohne, die letzten nur mit Wasserstoffentwicklung gefällt. Eine quantitative Metallabscheidung ist trotz Wasserstoffentwicklung bei hinreichender Stromdichte möglich.

z_M kann für ein gegebenes Metall je nach der Zusammensetzung der Lösung eine verschiedene Lage haben. Denn während bei einem einfachen Metallsalz Gesamtkonzentration und Ionenkonzentration nicht

sehr verschieden sind, bleibt bei Komplexsalzen die Konzentration der Ionen hinter der des gesamten Metalls häufig ganz enorm zurück. Sowohl das Potential der beginnenden Metallabscheidung ε_{Mc} bei gleicher Anfangsgesamtkonzentration der zu analysierenden Lösung, als auch das Potential ε_{Mo} bei gleicher End-Gesamtkonzentration 10^{-6} (qualitative Fällung) oder ihre Differenz z_M, wird bei komplexen bei negativeren Werten liegen müssen als bei einfachen Salzlösungen; denn nur die Ionen bestimmen das Potential. z_M verschiebt sich also für ein gegebenes Metall mit steigender Komplexität seiner Salze auf unserer Potentiallinie nach links.

Daher kommt es, daß sich z. B. gleich saure und bezüglich des Gesamteisens gleich konzentrierte Lösungen von Ferrochlorid und Ferrocyankalium bei der Elektrolyse verschieden verhalten. Aus ersterer kann an der Kathode, wenn auch unter Wasserstoffentwicklung, Eisen gefällt werden, in der letzteren beobachtet man lediglich Wasserstoffentwicklung. Dies ändert sich nicht, wenn in beiden Lösungen c_H und damit ε_H gleich ist, und der Unterschied rührt nur daher, daß der beim Ferrochlorid vorliegende Fall III beim Ferrocyankalium durch die Komplexität dieses Salzes in den Fall I verschoben wird.

ε_H verschiebt sich mit sinkender H^+-konzentration nach links. Ich kann also die relative Lage von ε_H und z_M z. B. von Lage I nach III durch Verminderung des Säuregrades oder gar durch Alkalischmachen verlegen und so ein Metall fällbar machen, sofern nicht dadurch auch z_M im selben Betrage negativer wird (s. die Verhältnisse beim Zink).

Die Elektrolyse kann auch zur Trennung von zwei oder mehr Metallen Verwendung finden. Für die dabei auftretenden Verhältnisse sind die relativen Lagen ihrer Fällungszonen zueinander und zu ε_H maßgebend.

Drei typische Fälle sind durch IV, V und VI dargestellt. Es sollen sich in der Lösung gleichzeitig zwei Metalle M_1 und M_2 mit ihren Fällungszonen z_{M_1} und z_{M_2} befinden. Bei Fall IV, den man unter Umständen durch geeignete Wahl der Säurekonzentration herbeiführen kann, kann man ohne besondere Vorkehrungen M_1 und M_2 trennen; denn ε_H hindert wieder wie bei Fall I die Kathode nach z_{M_2} zu gelangen. Liegt z_{M_2} nicht zu weit von ε_H ab, so kann man, nachdem M_1 gefällt ist, durch Verminderung der H^+-konzentration in der restierenden Lösung Fall III herbeiführen und nun auch M_2 fällen.

Ist wie bei Fall V eine Zwischenschaltung von ε_H zwischen z_{M_1} und z_{M_2} bei D nicht möglich, und liegen die letzteren vor, d. h. rechts

von ε_H, so gelingt eine Trennung und Bestimmung beider Metalle, indem man zunächst die Polarisationsspannung so wählt, daß sie D nicht überschreitet (Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential) und erst, wenn M_1 gefällt ist, die Spannung erhöht. Nicht möglich ist eine Trennung bei Fall VI, sofern nicht durch Komplexbildung die beiden Fällungszonen sich auseinanderrücken lassen.

Versuch 28.*
Trennung und Bestimmung von Kupfer und Kadmium.

(F. 12, 1 b, c II u. VI.)

Vorbemerkung: Die Polarisationsspannung für 1-n-$CuSO_4$-lösung zwischen Kupfer- oder Platinkathode und platinierter Platinanode wird man in Versuch 6 (S. 44) zu 1,45 Volt, die Zersetzungsspannung einer 1-n-$CdSO_4$-lösung in Versuch 25 (S. 86) zu 2,07 Volt gefunden haben. Elektrolysiert man nun an Platinelektroden die gemischte Lösung beider Salze mit einem Bleisammler, dessen EMK ja 2,05 Volt nicht übersteigt, so genügt die Spannung nicht, um Cadmium zu fällen. Dagegen reicht sie völlig aus zur quantitativen Abscheidung des Kupfers aus Sulfatlösung; denn nach S. 107 ist die Fällungszone

$$z_M = \frac{0{,}348 + 0{,}058 \log c_M}{n}$$

d. h. zur quantitativen Fällung erhöht sich die Polarisationsspannung gegenüber normaler Lösung ($n = 2$, $c = 0{,}5$) um rund 0,17 Volt, also auf 1,62 Volt. Man braucht demnach einfach einen Bleisammler ohne jeden Widerstand an die in die gemischte Lösung tauchenden Elektroden anzuschalten, um so das Kupfer quantitativ und frei von gleichzeitig anwesendem Cadmium abzuscheiden. Da ferner 2,05 Volt zur sichtbaren Entwickelung von Wasserstoff an der verkupferten Kathode und von Sauerstoff an der Platinanode nicht hinreichen, so schaltet sich der Strom nach Beendigung der Kupferabscheidung selbsttätig bis auf einen sehr kleinen Betrag aus. Dieser dient dazu, an der Kathode eine geringe Menge von Wasserstoffionen zu entladen, die aber nicht gasförmigen Wasserstoff geben, sondern zur Reduktion des von der Anode im Elektrolyten sich lösenden freien Sauerstoffs verbraucht werden. In dieser Weise kann die auf anderem Wege nur umständlich und nicht sehr zuverlässig zu vollziehende Trennung von Kupfer und Cadmium in sehr einfacher und genauer Weise durchgeführt werden.

Ausführung.

Versuchsanordnung und Schaltung Fig. 42.

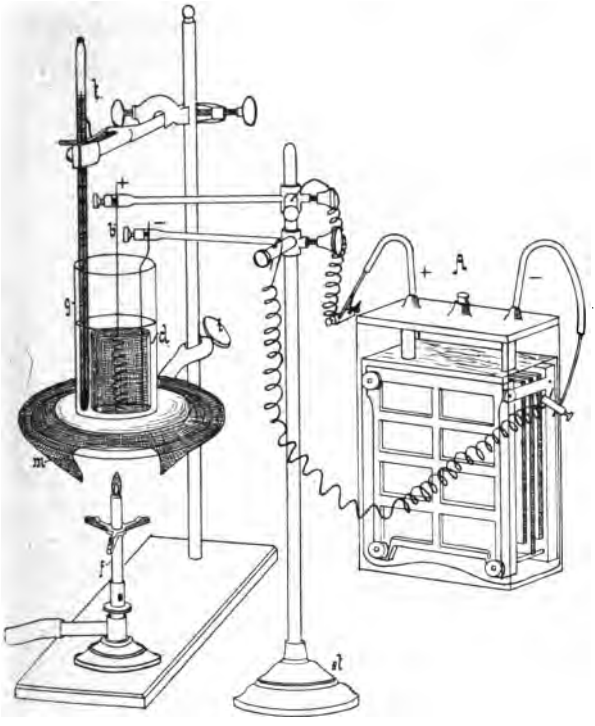


Fig. 42

A Bleisammler frisch geladen
st Stativ mit Glasstab (S. 16)
d Winkler'sche Drahtnetzelektrode (aus Platin)
b Spiraldrahtanode (Platin)
t Thermometer
g Dünnwandiger zylindrischer Glasbecher (9 cm hoch, 5 cm Durchmesser).

Man halte bereit zur Analyse eine gemischte Lösung von Kupfer- und Cadmiumsulfat (ca. 0,2 g Cu und 0,2 g Cd auf 25 ccm).

Der Elektrolysierbecher kann, auf das Drahtnetz *m* gestellt, durch den Bunsenbrenner *f* erhitzt werden. Die Elektroden sind in ihn so eingehängt, daß ihr unterer Rand nur wenig vom Boden des Bechers entfernt ist. Die Kathode muß gewogen sein. 25 ccm der zu analysierenden Lösung werden in den Becher gegeben, mit 10 ccm etwa 2-n-H_2SO_4 versetzt und soweit verdünnt, daß das Netz der Kathode gerade bedeckt ist; danach wird auf 70—75° erwärmt und ohne weiteres die Verbindung der Elektroden mit den Klemmen eines Bleisammlers hergestellt — das Drahtnetz ist Kathode. Während der nun einsetzenden Elektrolyse hält man den Becher mit den beiden Hälften eines zerschnittenen Uhrglases bedeckt und erwärmt die Lösung mit einer kleingedrehten, schwach leuchtenden Bunsenflamme auf 70—75°. Einige Male werden mit ganz wenig Wasser die durch den anodisch sich entwickelnden Sauerstoff an die Uhrgläser versprühten Teile der Lösung in den Becher zurückgespritzt. Nach etwa $1^1/_4$ Stunde ist das Kupfer

aus der Lösung fast völlig auf der Kathode abgeschieden[1]; man bemerkt dann, daß die bis dahin ziemlich lebhafte Sauerstoffentwickelung an der Anode erheblich nachläßt. Von jetzt ab setzt man die Elektrolyse noch 10 Minuten fort, darauf nimmt man den Brenner hinweg, löst ein wenig die Schraube *i*, schiebt mit der linken Hand den Ring, der dem Drahtnetz als Auflage dient, mitsamt dem Becher so weit nach unten, daß die Elektroden aus der Lösung gelangen, indem man gleichzeitig vermittels der Spritzflasche, die man in der Rechten hält, die Kathode abspült und schraubt *i* wieder fest. Dadurch wird der Strom unterbrochen; aber die Elektroden bleiben so lange unter Strom, wie sie in Berührung mit dem Elektrolyten sind. Nach sorgfältigem Abspritzen der Kathode mit Wasser, welches in den Becher läuft, wird eine Verbindung mit dem Sammler gelöst und werden die Elektroden vom Stativ entfernt. Die Anode stellt man in die Lösung zurück und spritzt die Kathode mit Alkohol ab, ohne die ablaufende Flüssigkeit mit dem Elektrolyten zu vereinigen. Die durch kurzes Schwenken von der Hauptmenge des anhaftenden Alkohols befreite Elektrode trocknet man vorsichtig hoch über einer Bunsenflamme, läßt erkalten und wägt sie.

Zur Bestimmung des in der Lösung gebliebenen Cadmiums bringt man die mit dem Kupfer bedeckte Kathode in die inzwischen abgekühlte Lösung zurück, schaltet hinter den zuerst benutzten Bleisammler einen zweiten, sowie einen Regulierwiderstand und ein Ampèremeter 0 bis 1 Ampère, und schickt einen Strom von 0,5 Ampère während 3 Stunden durch die Zelle. Die Kathode bedeckt sich schnell mit Cadmium, dessen Abscheidung von einer bald recht lebhaften Wasserstoffentwickelung begleitet ist (Fall III, S. 108). Nach der genannten Zeit prüft man eine Probe der Lösung nach Abstumpfen des größten Teils der freien Säure mit etwas Schwefelwasserstoffwasser auf etwa noch vorhandenes Cadmium. Zeigt sich noch Gelbfärbung, so setzt man die Elektrolyse fort. Im anderen, meist eintretenden Falle hebt man die Elektroden unter Strom am Stativ rasch in ein zweites mit destilliertem Wasser gefülltes Glas hinüber und läßt den Strom ohne Änderung des äußeren Widerstandes noch $^1/_4$ Stunde hindurchgehen, wobei, dem großen Widerstande dieses Bades entsprechend, die Stromstärke erheblich herabgeht. Nun entfernt man, ähnlich wie es für die Kupferbestimmung beschrieben ist, die Elektroden aus der Lösung, trocknet die Kathode wie dort angegeben und wägt sie.

[1] Anm. Das in den analytischen Übungsaufgaben bes. über Abscheidungszeiten Gesagte kann nicht ohne weiteres auf die neuerdings empfohlenen Tantalkathoden übertragen werden.

Erläuterung. Die Kupferbestimmung mit Hilfe eines Bleisammlers ist auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich, bedarf aber dann 6—8 Stunden zu ihrer Vollendung. Man elektrolysiert daher unter solchen Umständen zweckmäßig über Nacht; nach Beendigung der Kupferabscheidung bleibt dann nur ein sehr geringer Reststrom übrig, wahrnehmbar an einer äußerst schwachen anodischen Sauerstoffentwickelung. Der Einfluß der Temperatur auf die Abscheidungszeit des Kupfers beruht darauf, daß mit ihrer Erhöhung auch die Geschwindigkeit, mit der die $Cu^{\cdot\cdot}$ nach der Kathode diffundieren, und damit ihre in jedem Augenblick zur Entladung an der Kathode verfügbare Menge vergrößert wird. Demgemäß geht auch, wie schon die Stärke der anodischen Sauerstoffentwickelung anzeigt, bei gewöhnlicher Temperatur zu Beginn der Bestimmung weit weniger Strom durch die Zelle als bei erhöhter.

Wir hatten bei der allgemeinen Vorbemerkung S. 107 ff. die Annahme gemacht, daß η_H, die Überspannung des Wasserstoffs eine Konstante und damit auch ε_H nur von der $H^{\cdot}$-konzentration abhängig sei. Dies würde auch zutreffen, wenn bei der Elektrolyse der Wasserstoff sich immer am Platin entwickelte. Je nach der auszuführenden Elektroanalyse überzieht sich diese aber mit einem anderen Metall, an dem nun der Wasserstoff zur Entladung gelangt und für jedes dieser Metalle hat η_H einen anderen Wert, also auch ε_H, selbst bei gleicher $H^{\cdot}$-konzentration.

Am Cadmium ist nun η_H sehr groß, sodaß die relative Lage III (S. 108) zwischen ε_H und z_{Cd} selbst bei Gegenwart freier Schwefelsäure vorliegt, wiewohl man wegen seiner unedlen Natur die Lage I erwarten sollte, ein Umstand, der die elektrolytische Bestimmung dieses Metalls in saurer Lösung überhaupt erst ermöglicht. Um nach z_{Cd} an der Kathode zu gelangen, bedarf es einer erheblich über 2,0 Volt liegenden Gesamtspannung, also der Anwendung von zwei hintereinander geschalteten Akkumulatoren. Ohne weiteres an die Klemmen der Zellen gelegt, würden diese aber eine so hohe Stromstärke geben, daß nicht sämtliches Cadmium genügend festhaftend auf der Kathode abgeschieden würde. Man vermindert daher durch einen äußeren Regulierwiderstand die Stromstärke auf 0,5 Ampère. Diese genügt erfahrungsgemäß, um das Potential der Wasserstoff entwickelnden, mit Cadmium überzogenen Kathode durch die gesamte Fällungszone z_{Cd} hindurchzudrücken. Dabei werden die letzten Anteile der $Cd^{\cdot\cdot}$ nur langsam abgeschieden, so daß die Elektrolyse erst nach mehreren Stunden als beendet gelten kann. Die zuletzt abgeschiedenen Anteile des Cadmiums sitzen in sehr feiner Verteilung auf der Kathode

und können sich in geringem Maße auch bei vorsichtigstem, unter Abspritzen vorgenommenem Herausheben der Kathode aus dem Elektrolyten in der anhaftenden Säure wieder lösen. Man vermeidet dies, wenn man in der angegebenen Weise die etwa in der der Kathode anhaftenden Säure beim Herausheben gelösten Cadmiummengen durch eine Nachelektrolyse bei äußerster Verdünnung der freien Säure wieder abscheidet. Daß man vor der Cadmiumabscheidung das Kupfer von der Kathode nicht entfernt, hat darin seinen Grund, daß ohne dies kleine Mengen des Cadmiums sich mit dem Platin legieren würden und nur schwer wieder von ihm zu entfernen wären.

Versuch 29. Elektroanalyse eines Messings.*
(F. 12, 1, b, cII u. VII.)

Vorbemerkung. Die Zersetzungsspannung einer 1-n-$ZnSO_4$-lösung liegt bei 2,45 Volt; die Trennung des Kupfers vom Zink kann daher in gleicher Weise mit der begrenzten Spannung eines Bleisammlers geschehen wie die vom Cadmium. Das im Messing fast nie fehlende Blei wird kathodisch schwerer abgeschieden als Kupfer; andererseits wird aber $Pb^{\cdot\cdot}$ an der Anode nach $Pb^{\cdot\cdot} + 2F \rightarrow Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert. Das vierwertige Blei erleidet aber Hydrolyse: $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4H^{\cdot}$ und geht dadurch, wenn die Säurekonzentration des Elektrolyten nicht etwa sehr groß ist, glatt in Bleisuperoxyd über, das sich auf der Anode abscheidet. Diese Prozesse vollziehen sich an der Anode, während an der Kathode Kupferabscheidung erfolgt. Da die Gegenspannung: Cu / verdünnte Schwefelsäure / PbO_2 kleiner ist als die Spannung des Bleisammlers: Pb / wässerige Schwefelsäure / PbO_2, kann in einer Kupfer- und Zinksulfat enthaltenden Lösung, in der etwas Bleisulfat aufgeschwemmt ist, eine dreifache Trennung mit Hilfe der Spannung eines Bleisammlers durchgeführt werden: Kupfer wird an der Kathode abgeschieden, während zugleich Blei als Superoxyd an der Anode fällt und Zink bleibt in der Lösung.

Ausführung.

Versuchsanordnung und Schaltung Fig. 42 (S. 111).

Etwa 3 g eines Messings werden genau abgewogen, ohne Verlust in nicht zu viel Salpetersäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade zur Sirupdicke verdampft. Enthält das Messing nennenswerte Mengen Zinn, so erhitzt man den Rückstand 1 Stunde im Luftbade auf 110°, durchfeuchtet mit konzentrierter Salpetersäure und

läßt diese Masse 1 Stunde in gut bedeckter Schale auf dem schwach siedenden Wasserbade stehen, dann nimmt man mit Wasser auf, filtriert die Zinnsäure ab, wäscht, trocknet, glüht und wägt sie, während das Filtrat zur Trockne gedampft wird. Den Rückstand, bzw. bei Abwesenheit von Zinn, den erst erhaltenen Eindampfrückstand, durchtränkt man mit wenig konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt über freier Flamme, um die Salpetersäure zu entfernen.

Da die Salpetersäure leichter flüchtig ist als die Schwefelsäure, so ist dieses erreicht, wenn die weißen Dämpfe der letzteren auftreten und ein weiteres Verdampfen der Schwefelsäure überflüssig. Man nimmt mit wenig warmem Wasser auf, spült alles mitsamt dem ungelöst bleibenden Bleisulfate in einen Literkolben und füllt hier die Lösung bis zur Marke auf. Zur Analyse pipettiert man 100 ccm heraus, nachdem durch Umschütteln das Bleisulfat in der ganzen Lösung gleichmäßig verteilt worden ist.

Die Elektrolyse führt man zum Zweck der Kupferbestimmung ganz so aus wie bei Versuch 28 (S. 110). Nur wägt man hier vor Beginn des Versuches Kathode und Anode, natürlich jede für sich. Nimmt man die Elektrolyse bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht vor, so kann man sie am gleichen Bleisammler in Parallelschaltung mit der Kupfer-Cadmiumtrennung ansetzen. Die nach beendigter Elektrolyse mit Bleisuperoxyd bedeckte Anode stellt man, während das Kupfer getrocknet und gewogen wird, in Wasser, spült sie erst dann mit Wasser ab und trocknet sie, ohne Alkohol, welcher das Superoxyd reduzieren würde, benutzt zu haben, bei etwa 150° im Luftbade. Nach geschehener Wägung entfernt man das Bleisuperoxyd durch eine Lösung von schwefliger Säure, z. B. etwas Natriumsulfit und Schwefelsäure, von der Anode, während man für die nun folgende Zinkbestimmung wieder die mit Kupfer bedeckte Kathode benutzt. Den Elektrolyten muß man dazu aber alkalisch machen. (Verschiebung von ε_H aus Lage I in III S. 108).

Zu dem Ende versetzt man ihn mit konzentrierter Natronlauge so lange, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd sich eben wieder löst. Da hierdurch und durch das zur Abspülung des Kupfers benutzte Wasser das Volumen der Lösung so gewachsen ist, daß ihre Oberfläche in dem vorher benutzten Gefäße weit über den oberen Rand des Drahtnetzes stände, also die Metallabscheidung auch an dessen Zuleitungsdraht auf einer längeren Strecke hin, d. h. hier mit zu großer Stromdichte, geschähe, bringt man die

Lösung in einen anderen Becher, der die gleiche Höhe, aber größeren Durchmesser hat als der frühere und richtet das Volumen des Elektrolyten so ein, daß er nur wenig oberhalb der Drahtnetzkathode steht. Zur Zinkabscheidung benutzt man die 12- bzw. 14-Voltleitung und scheidet unter Zwischenschaltung eines Ampèremeters bis 1 Ampère und eines Regulierwiderstandes anfangs mit 0,5, später mit 0,7 Ampère das Zink in etwa 3 Stunden ab. Man überführt dann die Elektroden wieder am Stativ und unter Strom in einen kleineren Becher mit Wasser und verfährt auch sonst ganz wie es für die Vorbereitung des Cadmiumniederschlages zur Wägung beschrieben wurde. Ob die Zinkfällung vollständig war, davon überzeugt man sich, wenn man eine Probe der Lösung mit Essigsäure ansäuert und mit Ferrocyankalilösung auf Zink prüft.

Erläuterung. Zink ist wesentlich unedler als Cadmium. Die relative Lage seiner Fällungszone z_{Zn} zu ε_H entspricht daher in stärker sauren Lösungen nicht mehr, wie beim Cadmium dem Fall III, sondern dem Fall I (S. 108) obgleich η_H am Zink ziemlich groß ist. Die quantitative Bestimmung des Zinks wird erst dadurch möglich, daß man durch Verminderung der $H^{\cdot}$-konzentration die relative Lage von Fall I nach III verschiebt, was man durch Benutzung einer schwach essigsauren, mit Natriumazetat versetzten Lösung erreicht. Noch besser geschieht dies in alkalischer Lösung, wie sie bei der hier beschriebenen Arbeitsweise zur Anwendung kam. In solcher ist allerdings außer $\varepsilon_{H\cdot}$ auch $c_{Zn\cdot\cdot}$ stark verringert und dadurch z_M ebenfalls nach links verschoben; denn das Zink befindet sich hier wesentlich in Gestalt der Verbindung $Zn(OH)ONa$, also als komplexes Anion ZnO_2H', welches mit $Zn^{\cdot\cdot}$ im Gleichgewicht: $ZnO_2H' + H_2O \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 3OH'$ steht, aber die Komplexität von ZnO_2H' ist nicht so groß, daß in alkalischer Lösung die Konzentration der $Zn^{\cdot\cdot}$ etwa im Vergleich zu sauren Lösungen verhältnismäßig stärker vermindert wäre als die der $H^{\cdot}$; durch Alkalischmachen einer stärker sauren Zinksalzlösung wird also sowohl z_M als auch ε_H aus der relativen Lage von Fall I nach links gerückt, ersteres jedoch stärker als letzteres, sodaß die Lage von Fall III entsteht. Ein Abweichen hiervon tritt nur ein, wenn NO_3' zugegen ist, welches am Zink kathodisch zu NO'_2 und NH_3 reduziert wird. Hierzu gehört ein Potential, welches an der Kathode weit eher erreicht wird als ε_H und damit auch als z_M, sodaß man zu diesem gar nicht oder erst dann gelangt, wenn durch längeren Stromfluß NO_3' völlig oder zum größten Teil reduziert ist. Aus ähnlichem Grunde kann Gegenwart von etwas HNO_3, zumal in der Wärme, die Kupferabscheidung verzögern. Deshalb ist es nötig, daß aus der zur Elek-

trolyse bestimmten Lösung die Salpetersäure durch Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Versuch 30. Elektroanalyse eines Messings mit bewegtem Elektrolyten (Schnellelektrolyse).

Vorbemerkung. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Abscheidung des Kupfers aus seiner Sulfatlösung erfolgt (welche die Dauer seiner Elektroanalyse bestimmt), hängt von der Stärke des Stromes ab, der sich mit jener beschäftigt. Im Falle der Verwendung nur eines Bleisammlers ist dieses der gesamte durch den Elektroanalysierbecher fließende Strom, da andere Vorgänge — z. B. Wasserzersetzung — bei der begrenzten Spannung von 2,05 Volt praktisch nicht stattfinden können.

Wir können also setzen

$$1)\quad i = \frac{2{,}05 - P}{W} \text{ Ampère,}$$

wo P in Volt die Polarisationsspannung der Kupfersulfatlösung (S. 110 Vorbemerkung zu Vers. 28), W in Ohm ihr Widerstand ist.

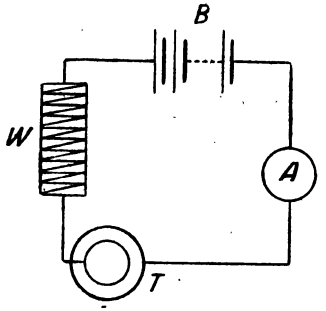
Ist zu Beginn der Elektrolyse die Lösung z. B. normal an $CuSO_4$, so ist $P = 1{,}45$ Volt, und bei einem Widerstand von 1 Ohm wäre die Stromstärke $i = \frac{2{,}05 - 1.45}{1} = 0.6$ Ampère.

In dem Maße, wie $Cu^{\cdot\cdot}$ herauselektrolysiert wird, wächst P und sinkt i nach 1). Indessen kann die nach dieser Gleichung errechnete Stromstärke nur dann obwalten, wenn mit derselben Geschwindigkeit, mit der wir die $Cu^{\cdot\cdot}$ herauselektrolysieren, diese wieder an die Kathode herandiffundieren. Das trifft aber keineswegs zu und so entsteht hier eine Verarmung, und damit verknüpfte beträchtliche Vergrößerung von P, die i auf verhältnismäßig kleine Werte herabdrückt. Deshalb dauert die Kupferanalyse selbst bei der erhöhten Temperatur, die ja die Diffusion beschleunigt, eine reichliche Stunde. Es kann nun aber unter gewissen besonderen Verhältnissen in der Technik vorkommen, daß man das Resultat einer Kupferbestimmung in einem Messing so rasch wie möglich zu erfahren wünscht. Es ist dann wichtig, auch die Mittel zu kennen, durch die man die Zeit einer elektrolytischen Bestimmung abkürzen kann. Würde man im Hinblick auf die oben für die Stromstärke gegebene Gleichung i durch Vergrößern von E steigern, so würde durch die dadurch beschleunigte Kupferabscheidung sofort auch die an der Kathode bestehende Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ wachsen und damit auch P. Das Potential der Kathode erreicht dann ε_H und der Erfolg ist, daß der Zuwachs an i nicht der Kupferfällung, sondern der Wasserstoffentwickelung zugute kommt. Dagegen erreicht man das

gewünschte Ziel dadurch, daß man dem durch Verarmung an $Cu^{\cdot\cdot}$ bedingten Ansteigen von P entgegenarbeitet. Dieses geschieht allerdings schon durch die eben erwähnte, den Elektrolyten bewegende Wasserstoffentwickelung, gründlicher aber durch lebhafte, mechanische Rührung und gleichzeitige Erwärmung. In solcher Weise durchgeführte Elektroanalysen bezeichnet man als Schnellelektrolysen.

Ausführung.

Schaltungsskizze 17.



B Stromquelle 12—14 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
A Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
T Elektrolysiervorrichtung. Fig. 43.

Die Elektrolysiervorrichtung (Fig. 43 nächste Seite) besteht aus demselben Becher, den wir bei Versuch 28/29 (S. 110) benutzten, der wie in Fig. 42 (S. 111) auf dem durch den Ring *r* gehaltenen Drahtnetz *M* steht. Die Elektroden *d* und *b* bestehen hier aus zwei konzentrischen Winklerschen Platinnetzzylindern, deren innerer durch 3 übergelegte Glasklammern *k* von dem äußeren größeren sicher isoliert gehalten wird. Außerdem ist ein in der Mitte angeordneter Rührer *z* eingesetzt; *i* ist ein Glasrohr, welches die Elektrodenzuleitungen voneinander isoliert und vermittels zweier Gummiringe an der Zuleitung zur Elektrode *b* befestigt ist. Die in Fig. 43 gezeichnete Normalelektrode N. E. samt elektrolytischem Stromschlüssel H ist für diesen Versuch fortzudenken.

100 ccm der (für Versuch 29) dargestellten Messinglösung werden in das Becherglas gegeben, mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch eine kleine untergestellte Flamme auf etwa 80° erhitzt. Die äußere Netzelektrode, die Kathode wird gewogen. Hat der Elektrolyt die vorgeschriebene Temperatur, so setzt man den Rührer in lebhafte Bewegung (mindestens 1000 Umdrehungen in der Minute) und schaltet einen Strom von 3 Ampère ein. Nach 10 Minuten ist alles Kupfer auf der Kathode abgeschieden, während der Strom an ihr nur noch Wasserstoff entwickelt; man mäßigt jetzt die Stromstärke auf 0,5 Ampère, stellt den Rührer still und senkt dann langsam den Elektrolysierbecher, indem man mit dem Ring *r*, wie bei Versuch 28 (S. 112) be-

schrieben, nach unten geht, während man die mit Kupfer bedeckte Elektrode da, wo sie den Elektrolyten verläßt, sorgsam abspritzt. Ist auf diese Weise die Zelle von den Elektroden entfernt, so unterbricht man die Verbindung mit der Stromquelle, löst die Elektroden von ihren Haltern, spült die Kathode nochmals mit Wasser und dann mit Alkohol ab, trocknet sie, wie oben beschrieben, und wägt. Das Kupfer sieht hier nicht so schön hell und glänzend aus, wie beim Arbeiten mit begrenzter

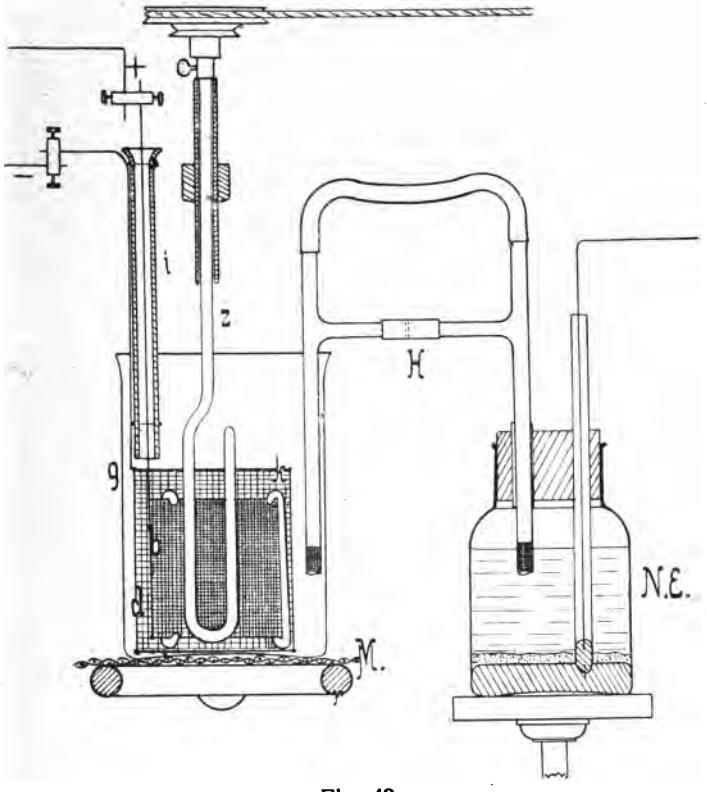


Fig. 43

Spannung, sondern dunkelrot und matt, weil die unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung aus hoher Verdünnung ausfallenden Teile des Kupfers in etwas schwammiger Form abgeschieden werden. An Drahtnetzen aber haften auch diese genügend fest, sodaß man bei sorgfältigem Arbeiten keine Verluste zu befürchten braucht. Die Abscheidung des Bleis ist wieder auf der Anode erfolgt, während das Zink im Elektrolyten blieb. Auch seine Bestimmung kann mit der hier beschriebenen Anordnung nach Alkalischmachen der Lösung in der bei Versuch 29 (S. 114)

beschriebenen Weise mit einer Stromstärke von 5 Ampère in 20 Minuten geschehen. Wenn es sich um rasche Orientierung handelt, wird man sich mit der Kupferbestimmung begnügen, anderenfalls zwecks Abscheidung des Zinks mit der einfacheren Apparatur bei ruhendem Elektrolyten nach Versuch 29 arbeiten.

Erläuterung. Da die Elektrolysierspannung bei diesem Versuch die eines Bleisammlers weit übersteigt erreicht das Potentiat der Kathode ε_H nach Abscheidung des größten Teils des Kupfers und die Wasserstoffentwicklung findet mit erheblicher Stromdichte statt. Wenn trotzdem die Strompotentialkurve nicht in die Fällungszone des Zinkes gelangt, so liegt das einmal daran, daß durch die Rührung die Konzentration der H·-ionen an der Kathode hochgehalten wird und weiter an der lockeren Beschaffenheit des zuletzt fallenden Kupfers. Am schwammigen Kupfer ist nämlich die Überspannung des Wasserstoffs, η_H, kleiner als am glatten und somit auch ε_H weniger negativ (s. S. 107), m. a. W. die Wasserstoffentwicklung sehr erleichtert.

Versuch 31.

Analyse einer Kupfernickellegierung mit ruhendem Elektrolyten.*

(F. **12**, 1, b, cII u. V.)

Vorbemerkung. Nickel ist um 0.18 Volt edler als Cadmium. Letzteres konnte aus einer n-Lösung seines Sulfates erst mit 2.07 Volt abgeschieden werden, also nicht mit der Spannung eines Bleisammlers von 2 Volt. Beim Nickel hingegen sollte man dieses erwarten und doch gelingt es nicht.

Der Satz: „bei der Elektrolyse fällt ein Metall aus seiner Salzlösung der Konzentration c, wenn die Kathode das Potential aufweist, welches das abzuscheidende Metall in der Lösung dieser Konzentration c zeigt (S. 106)" gilt nur für Reversibilität.

Nickel gehört nun zu den auf S. 106 erwähnten Eisenmetallen, deren Abscheidung nicht reversibel erfolgt. Während für das Gleichgewichtspotential des Nickels in der Lösung seines Salzes von der Konzentration c gilt (S. 106)

$$\varepsilon = A + \frac{0.058}{2} \log c$$

gilt für das Abscheidungspotential

$$\varepsilon' = A + \frac{0.058}{2} \log c + \eta_{Ni}$$

und eben der beträchtliche Wert von η_{Ni} erhöht die Zersetzungsspannung einer n-Nickelsulfatlösung über die Spannung eines Bleisammlers. Daher kann auch eine Trennung von Kupfer und Nickel

mit Hilfe der Spannung eines Bleisammlers erfolgen. Aber auch bei einer diese übertreffenden Spannung, bei beträchtlicher Stromdichte und gesteigerter Temperatur ist die Abscheidung des Nickels wenigstens quantitativ aus der nach Entfernung des Kupfers verbleibenden sauren Lösung nicht möglich, weil einerseits η_{Ni} mit abnehmender $Ni^{\cdot\cdot}$-konzentration stark wächst und so die Fällungszone nach der negativen Seite verlängert und andererseits ein sehr kleines η_H eine gleichsinnige Verschiebung von ε_H am Nickel in demselben Maße nicht gestattet. Man kann zwar durch mehrmaliges annäherndes Abstumpfen der freien Säure bei stundenlanger Elektrolysendauer zum Ziele kommen, auch diese Zeit auf weniger als eine Stunde abkürzen, wenn man durch Halten der Temperatur auf 75° η_{Ni} verkleinert. Will man aber die Elektrolyse ganz sich selbst überlassen, so ist es auch hier zweckmäßig, zu der starken Verminderung von c_H seine Zuflucht zu nehmen, wie man sie durch Benutzung eines alkalischen Elektrolyten erreicht. Da Nickelsalze in Ammoniak leicht löslich sind, und die dabei entstehenden komplexen Kationen $[Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot}$ verhältnismäßig reichlich im Sinne des Gleichgewichts $[(Ni(NH_3)_6]^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Ni^{\cdot\cdot} + 6NH_3$ gespalten sind, bietet eine ammoniakalische Nickellösung einen Elektrolyten, in welchem ε_H in die Fällungszone z_{Ni} (Fall III S. 108) verlegt und quantitative Füllung des Nickels ermöglicht wird.

Ausführung.

Versuchsanordnung und Schaltung Fig. 42 (S. 111).

Eine gut geputzte Fünfpfennigmünze wird genau gewogen und in Salpetersäure ohne Verlust gelöst. Die Lösung wird zur Sirupdicke eingedampft, der Rückstand mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen, und durch Erhitzen über freier Flamme die Salpetersäure entfernt (S. 115). Die erkalteten Salze löst man in wenig warmem Wasser, bringt die Lösung in einen Literkolben und füllt zur Marke auf. Zur Analyse nimmt man 100 ccm.

Die Kupferbestimmung führt man wie bei Versuch 28 (S. 111) mit Hilfe eines Bleisammlers aus, nachdem man vor dem Versuch Anode und Kathode gewogen hat. Um sich zu überzeugen, wie schnell man auch mit einfachen Mitteln diese ganze Analyse durchführen kann, arbeitet man bei 75°. Die Anode bedeckt sich hier mit einem schwachen braunen Anflug, der aus Mangansuperoxyd besteht und sich ähnlich bildet wie bei der Messinganalyse das Bleisuperoxyd (S. 114); man bestimmt auch ihre Gewichtszunahme, nachdem man sie über dem Brenner geglüht hat.

Nach Wägung des Kupfers löst man es mit Salpetersäure von der Kathode ab und wäscht, glüht und wägt diese aufs neue. Inzwischen bringt man die entkupferte Lösung in einen weiteren Becher, neutralisiert mit Ammoniak vom spezifischen Gewicht 0,91, fügt noch 25 ccm desselben, sowie zur Erhöhung der Leitfähigkeit 5 g eisenfreies Ammoniumsulfat hinzu und erforderlichenfalls so viel Wasser, daß das Drahtnetz vom Elektrolyten ganz bedeckt wird, und elektrolysiert mit dem Strome der 12-Voltleitung unter Einschalten eines Ampèremeters und eines Regulierwiderstandes 45 Minuten mit 2 Ampère. Hierauf nimmt man die Elektroden aus der Lösung, spült sie ab, trocknet die Kathode nach Abspritzen mit Alkohol über der Flamme und wägt. Das Nickel bedeckt als glänzender vom Platin kaum zu unterscheidender Niederschlag die Kathode. In solcher Weise kann man nach Fertigstellung der Lösung die Kupfer- und die Nickelbestimmung in insgesamt weniger als 3 Stunden vollenden.

Erläuterung. Da das Nickel weit weniger als Cadmium oder Zink zu lockerer Abscheidung auf der Kathode neigt, kann es mit erheblich größerer Stromdichte abgeschieden werden als diese. Dadurch und weil das dabei auftretende hohe Kathodenpotential für die Abscheidung der letzten Teile des Nickels günstig ist, auch die lebhafte Gasentwickelung den Elektrolyten durchrührt, wird die Zeit der Nickelabscheidung sehr verkürzt. Daß man das Nickel nicht auf der noch mit Kupfer bedeckten Kathode abscheidet, hat darin seinen Grund, daß die ammoniakalische Lösung auf Kupfer stark lösend wirkt. Würden dadurch kleine Mengen Kupfer zu Beginn der Nickelbestimmung in Lösung gehen, so würden sie zwar alsbald vom Strome wieder abgeschieden, jedoch zusammen mit Nickel. Ein solches Metallgemisch haftet aber leicht schlecht, und die Bestimmung kann mißlingen. Andererseits besteht keine Neigung des Nickels, mit dem Platin sich zu legieren. Eine unnötige Verlängerung der Dauer der Nickelbestimmung vermeidet man, weil unter Umständen aus Platinanoden in ammoniakalische Lösung kleine Platinmengen übergehen und auf der Kathode sich zum Teil mit niederschlagen.

Versuch 32. Kupfernickeltrennung mit bewegtem Elektrolyten.

Kupferabscheidung mit konstanter Stromstärke.

Vorbemerkung. Will man die Kupferbestimmung bei Gegenwart von Nickelsalz — wie bei Versuch 30 bei Gegenwart von Zink — durch Arbeiten ohne begrenzte Spannung mit höherer Stromstärke und

lebhaft bewegtem Elektrolyten abkürzen, so ist zu bedenken, daß z_M bei Nickel weit weniger negativ ist als bei Zink, ε_H also nicht so hoch steigen darf, wie dort. Man erreicht dies bei etwa 70—80°, wenn man eine Stromstärke von nur 1 Ampère innehält.

Ausführung. Anordnung und Ausführung der Bestimmung des Kupfers geschieht in 100 ccm der Kupfernickellösung von Versuch 31 (S. 121) ganz wie bei Versuch 30 (S. 118), nur mit 1 Ampère in 30 Minuten. Die sich anschließende Nickelbestimmung kann wieder — wie bei Versuch 31 — ohne mechanische Bewegung des Elektrolyten geschehen, da eine solche die ohnedies kurze Dauer dieser Bestimmung nicht mehr erheblich abkürzt.

Versuch 33. Kupfernickeltrennung mit bewegtem Elektrolyten.

Kupferabscheidung mit kontrolliertem Kathodenpotential.

Vorbemerkung. Man kann die Fällung des Kupfers bei Gegenwart von Nickel in weit kürzerer Zeit als bei vorigem Versuche bewirken, wenn man nicht wie dort mit konstanter kleiner Stromstärke arbeitet, sondern zu Anfang, wo die $Cu^{\cdot\cdot}$-konzentration groß ist, einen kräftigen Strom wählt — da dann die Gefahr nicht besteht, daß durch hohe Stromdichte das Potential in die Fällungszone des Nickels gerät — und diesen in dem Maße mindert, wie die $Cu^{\cdot\cdot}$-konzentration sinkt. Bei der Anordnung des vorigen Versuches hatte man für diese notwendige Stromregulierung keinen Anhaltspunkt. Das sicherste Mittel hierzu besteht darin, daß man das Potential der zur Kupferabscheidung dienenden Kathode kontrolliert und die Stromstärke so regelt, daß das Kathodenpotential z_M für Kupfer überschreitet, aber unter z_M für Nickel bleibt. Den dafür innezuhaltenden Grenzwert hat man empirisch durch besondere Versuche bestimmt. Zur Kontrolle des Potentials der stromdurchflossenen Kathode kann nur das Kompensationsverfahren, am einfachsten mit dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument, dienen. Man mißt es, da der Elektrolyt sauer ist, gegen eine $Hg/Hg_2SO_4/$ 2-n-H_2SO_4-Bezugselektrode, für welche $\varepsilon_h = +0{,}67$ Volt beträgt. Den von dieser kommenden Verbindungsheber taucht man dabei mit seiner Mündung in den zu analysierenden Elektrolyten, und zwar außerhalb des äußeren Drahtnetzzylinders etwa in Höhe von dessen Mitte. Man findet aus der EMK einer so gemessenen Kette in der Tat das Potential zwischen der Kathode und dem unmittelbar an diese

grenzenden Elektrolyten, da bei der konzentrischen Anordnung der Elektroden auf der Rückseite der Kathode kein Stromlinienaustritt erfolgt, welcher zwischen der Kathode und der Hebermündung einen merklichen Betrag eines im Elektrolyten vor sich gehenden Spannungsabfalles veranlassen könnte.

Für die Durchführung einer solchen Bestimmung ist es von großer Wichtigkeit, einen äußeren Widerstand zu haben, welcher sehr schnelle Regelung der Stromstärke innerhalb weiter Grenzen gestattet. Das erreicht man am besten mit Hilfe des Flüssigkeitswiderstandes, Fig. 44. Derselbe besteht aus dem großen Akkumulatorenglas g (24 cm hoch, 17 cm lang, 7,7 cm breit), das mit $^1/_2$-prozentiger Natronlauge gefüllt ist. Die beiden aus Nickelblech geschnittenen Elektroden a und b haben die aus der Figur ersichtliche Form und Größe und sind beide an dasselbe Holzbrett h festgenagelt. Klemmen vermitteln die Stromzuführung. Auf dem Brett befinden sich zwei Krampen, vermöge deren dasselbe an einer Schnur aufgehängt ist, die über die Röllchen r_1 und r_2 gelegt ist. Der am anderen Ende der Schnure befestigte Eisentiegel f wird mit Schrotkugeln derart beschickt, daß

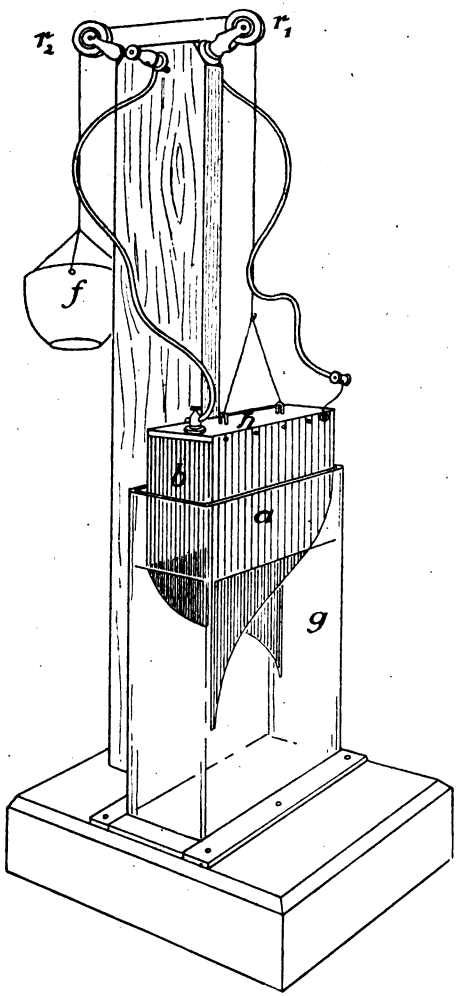
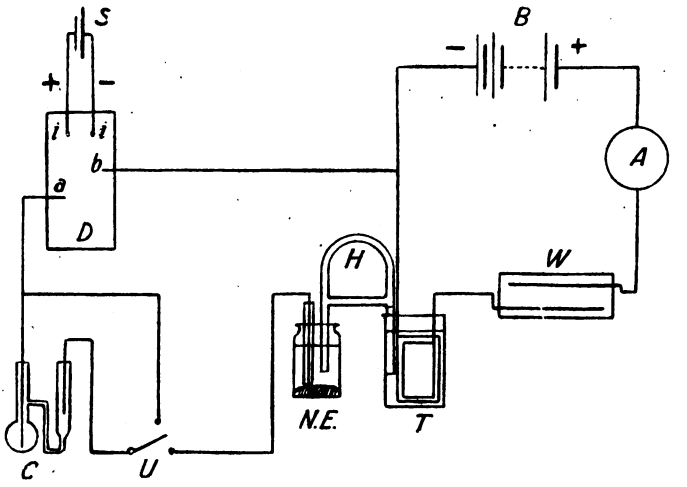


Fig. 44

er das System der Elektroden ausbalanciert, sodaß es in jeder gegebenen Lage beharrt.

Ausführung.

Schaltungsskizze 18.



S Ein Bleisammler
D Ostwaldscher Dekadenrheostat (S. 32)
C Kapillarelektrometer (S. 28)
U Elektrometertaster (S. 28)

NE Normalelektrode $Hg/Hg_2SO_4\,2n\,H_2SO_4$
T Elektrolysiervorrichtung, Fig. 43 (S. 119)
H Elektrolytischer Heber (S. 19)
B Elektrolysier-Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 0 bis 10 Ampère
W Regulierwiderstand, Fig. 44 (S. 124)

Die hier zu benutzende Elektrolysiervorrichtung ist schon auf S. 119 (Fig. 43) beschrieben. Bei dem im folgenden auszuführenden Versuch ist, wie in der Zeichnung, die Normalelektrode vermittels des Hebers mit dem Becher zu verbinden.

In den Elektrolysierbecher kommen 100 ccm der Kupfernickellösung von Versuch 31 (S. 121), die mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt werden. Nachdem die Elektroden und der Rührer im Elektrolyten an ihre Stelle gebracht und die Heizflamme unter der Zelle entzündet ist, wird einerseits der Elektrolysierstrom, welcher von *B* kommt, mit Strommesser *A* und dem zunächst durch Herausheben der Elektroden unterbrochenen Wasserwiderstand *W* zusammengeschaltet, andererseits der Meßstromkreis mit dem Bleisammler *S*, dem Dekadenrheostaten *D*, dem Kapillarelektrometer *C*, dem Taster *U* und der Bezugselektrode *N. E.* zusammengebaut. Die Elektrolyse soll mit

einem Kathodenpotential beginnen, welches um 0,70 Volt negativer liegt als das der Bezugselektrode. Man stöpselt in *D (Schaltungsskizze 18)* zwischen *a* und *b* einen Widerstand von 350 Ohm, wie er, wenn an den Endklemmen *i i* von *D* die Spannung von etwa 2 Volt sitzt, zur Kompensation jener Spannungsdifferenz erforderlich ist, senkt, wenn der Elektrolyt die Temperatur von 80° erlangt hat, den Heber der Bezugselektrode außen an der gewogenen Kathode ein, setzt den Rührer in Tätigkeit mit etwa 1000 Touren in der Minute und schaltet nun durch völliges Einsenken der Elektroden des Flüssigkeitswiderstandes *W* den Strom ein, indem man mit der einen Hand zwecks Regulierung an der Kurbel *m* des Widerstandes *W* bleibt, während man sofort und auch während des weiteren Verlaufes des Versuches mit der anderen durch den Taster *U* das Elektrometer unter Beobachtung der Kapillare durch das Fernrohr auf Momente einschaltet.

Man reguliert nun jederzeit den Flüssigkeitswiderstand so, daß das Elektrometer keinen oder nur einen geringfügigen Ausschlag zeigt, wozu man anfangs schneller, später langsamer seine Elektroden herausschrauben muß. Das Ampèremeter *A*, welches man so aufgestellt hat, daß man seine Angaben vom Standpunkt des Elektrometers ablesen kann, zeigt anfänglich eine Stromstärke von 6—7 Ampère an, die zuerst schnell, dann langsamer in etwa 5 Min. auf 0,5 Ampère absinkt. Ist dieses geschehen, so stöpselt man bei *a b* zunächst auf 360, dann nach $1^1/_2$ Min. auf 370 Ohm, immer den Widerstand entsprechend so regulierend, daß der Elektrometer nicht ausschlägt. Indem gleichzeitig die Kupferabscheidung fortschreitet, fällt die Stromstärke auf 0,3 bis 0,25 Ampère. Hierbei bleibt sie etwa 2 Minuten. Nach im ganzen 10 Minuten ist die Kupferabscheidung vollendet; man hebt dann den Heber *H* aus der Lösung, stellt den Rührer ab und verfährt beim Abspülen, Waschen und Trocknen wie bei Versuch 30 (S. 118) beschrieben. Da es hierbei zu erheblicher Wasserstoffentwickelung nicht kommt, ist das abgeschiedene Kupfer schön hellrot und dicht.

2. *Aufgabe. Galvanische Metallüberzüge.*

Versuch 34. Ausführung einer galvanischen Vernickelung.* (F. 12, 2b I.)

Vorbemerkung. Die Herstellung galvanischer Metallniederschläge geschieht meist derart, daß man den zu überziehenden Gegenstand nach entsprechender Reinigung zur Kathode in einer Lösung

eines Salzes des abzuscheidenden Metalls macht und auch die Anode aus diesem Metall wählt. Indem letztere sich beim Stromfluß löst, ersetzt sie im Elektrolyten die diesem an der Kathode entzogenen Metallmengen.

Die galvanische Vernickelung speziell hat darin ihre Besonderheit, daß eine Nickelanode dazu neigt, passiv zu werden, d. h. nicht vermag, mit der einer etwas größeren Stromdichte entsprechenden Geschwindigkeit Nickelionen auszusenden, und deshalb daneben Sauerstoff entwickelt und freie Säure entstehen läßt.

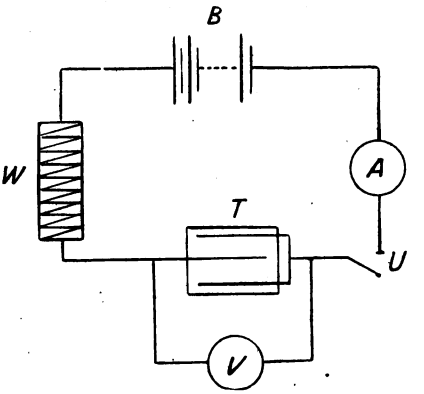
Die Spannung bei der galvanischen Vernickelung beträgt daher meist mehr als 3 Volt, während sie für völlig lösliche nicht passiv werdende Anoden kaum 1 Volt übersteigt, oft sogar darunter bleibt.

Die Entladung von Wasserstoffionen an der Kathode geschieht schon aus mäßig saurer Lösung leichter als die Abscheidung von Nickel. Der Elektrolyt darf daher nicht erheblich sauer werden, muß aber andererseits eine gewisse geringe Ansäuerung besitzen, damit an der Kathode kein Nickelhydroxyd entsteht, welches in den Metallniederschlag übergehen würde.

Ausführung.

Schaltungsskizze 19.

B Stromquelle, Institutsbatterie 12 bis 14 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
A Ampèremeter 0,2 bis 1 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
U Ausschalter (S. 12)
T Elektrolytischer Trog.



T, der elektrolytische Trog, ist ein rechteckiges etwa ½ Liter fassendes Glasgefäß; an 2 seiner einander gegenüberstehenden Seiten sind Nickelbleche angelegt und durch Umbiegen ihres oberen Teils um den Rand des Troges festgehalten; sie werden als Anoden unter sich parallel geschaltet. Zur Herstellung des Elektrolyten, des „Nickelbades", löst man einerseits 25 g kristallisiertes Nickelsulfat

in 250 ccm, andererseits 10 g Zitronensäure in etwa 100 ccm Wasser. Die Lösung der letzteren wird mit Natronlauge so weit neutralisiert, daß Lackmuspapier eben noch violettrot gefärbt wird, und dann auf 250 ccm aufgefüllt. Beide Lösungen werden vereinigt. Man füllt den Elektrolyten in die Zelle und taucht, nachdem die übrige Schaltung vollendet ist, ein sorgfältig durch Putzen mit Schlämmkreide, Wasser und Alkohol von Rost und Fett befreites Eisenblech von etwa 60 qcm Größe, das an einem mit der negativen Stromleitung verbundenen Stativ befestigt ist, in das Bad. Dabei achtet man darauf, daß es gut parallel und in gleichem Abstande zu den Anodenblechen sich befindet.

Der Strom wird auf 0,3 Ampère $D_A = 0{,}005$ Ampère/qcm eingestellt und die Spannung einige Male gemessen; nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde ist eine schöne Vernickelung erreicht; man spült die Kathode ab und trocknet sie mit einem Tuch.

Erläuterung. Durch die Gegenwart des zitronensauren Natrons in der Lösung wird trotz der an der Anode entstehenden freien Säure der Elektrolyt auf einer kleinen Wasserstoffionenkonzentration gehalten, da die Zitronensäure nur wenig dissoziert ist und durch ihr Natriumsalz hierin noch stark geschwächt wird. Eine sehr geringe Wasserstoffionenkonzentration kann man einer Nickelsulfatlösung auch durch Borsäure erteilen (z. B. auf 25 g krist. Nickelsulfat in 500 ccm 10 g Borsäure). Dabei erhält man ebenfalls sehr schöne Vernickelung; das Bad wird aber durch die an der Anode frei werdende Schwefelsäure mit der Zeit verdorben. Man kann es daher nur kurze Zeit ohne Neutralisierung benutzen, oder muß statt der schwer löslichen Anoden aus gewalztem Nickel die weit leichter löslichen aus Nickelgußplatten anwenden.

Versuch 35. Ausführung einer galvanischen Vermessingung.* (F. 12, 2 b II.)

Vorbemerkung. Für die galvanische Abscheidung mancher Metalle in dichter und glatter Form bedient man sich der komplexen Cyanide. Als Beispiel hierfür soll die in der Technik als wichtige Zwischenoperation verbreitete galvanische Vermessingung dienen, zumal sie ein interessantes Gegenstück zu der elektroanalytisch ausgeführten Trennung von Kupfer und Zink (Versuch 28) bildet.

In den Lösungen der komplexen Salze $KCuCy_2$, bzw. K_2CuCy_3 und K_2ZnCy_4 sind die freien Metallionen nur in äußerst geringer Menge und zwar nur soweit vorhanden, wie es die Gleichgewichte $CuCy''_3 \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 3\,Cy'$ und $ZnCy_4'' \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 4\,Cy'$ zulassen. Da $ZnCy''_4$ wesent-

lich weniger komplex ist als $CuCy_3''$ — aus der Zinkcyankaliumlösung ist z. B. das weniger schwer lösliche ZnS durch Schwefelwasserstoff zu fällen, während das weit schwerer lösliche Cu_2S aus K_2CuCy_3 nicht abzuscheiden ist —, so vermindert sich die Spannungsdifferenz zwischen Kupfer und Zink, die in 1-n-Sulfatlösung noch 1,1 Volt (die EMK des Daniellschen Elementes) beträgt, in den gerade die Salze K_2CuCy_3 und K_2ZnCy_4 enthaltenden Lösungen auf 0,4 Volt. Da auch unter diesen Umständen das Zn noch wesentlich unedler ist als das Kupfer, so wäre eine gleichzeitige Abscheidung beider Metalle nicht möglich, wenn nicht der Kupferabscheidung aus cyankalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr bedeutende Reaktionswiderstände entgegenständen, und zwar größere als der Zinkabscheidung. Durch letzteren Umstand nähern sich die Abscheidungspotentiale des Kupfers denen des Zinks mit zunehmender Stromdichte immer mehr. Bei einer kathodischen Stromdichte $D_K = 0{,}003$ Ampère/qcm sind sie bis auf 0,2 Volt einander nahegekommen. Unter diesen Umständen vermag Kupfer die Zinkabscheidung unter Legierungsbildung zu erleichtern, d. h. auf dieselbe depolarisierend einzuwirken.

Damit Messing aus der gedachten Lösung galvanisch abgeschieden werden kann, muß also eine Mindeststromdichte von etwa 0,003 Ampère/qcm über die ganze Kathode herrschen und ferner Zimmertemperatur vorhanden sein. Bei erheblich niederer Stromdichte oder höherer Temperatur wird wesentlich Kupfer niedergeschlagen. Andererseits darf auch kein allzu großer Überschuß von KCN über die Zusammensetzung der Salze K_2CuCy_3 und K_2ZnCy_4 in der Lösung vorhanden sein, da sonst die der Metallabscheidung erwachsenden Reaktionswiderstände so groß werden, daß die Wasserstoffentwickelung leichter als jene erfolgt, wodurch die Stromausbeute an Messing sich rasch dem Werte Null nähert.

Ausführung. Die Apparatur und Schaltung ist wie bei Versuch 34 (S. 127). Die Anoden bestehen aus Messingblech.

Das Messingbad wird folgendermaßen hergestellt: 6,25 g kristallisiertes Kupferazetat und 8,1 g kristallisiertes Zinkazetat werden zusammen zu 250 ccm in Wasser gelöst. Daneben bereitet man eine zweite Lösung aus 17,5 g Cyankalium, 12,5 g kristallisiertes Natriumsulfit und 5 g entwässerter Soda in zusammen 250 ccm und gießt unter Umrühren die erste Lösung in die zweite. — Zur Vermessingung benutzt man wieder ein sorgsam gereinigtes Eisenblech und ferner eine Stromdichte von 0,005 Ampère/qcm. Nach einer Viertelstunde etwa hat

sich das Eisenblech mit einem gleichmäßig glatten, rein messinggelben Überzug bedeckt; man spült mit Wasser ab und trocknet mit einem Tuch.

Erläuterung. Da Cuprisalze mit Cyankali in Lösung nach der Gleichung

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4\,KCN \rightarrow 2\,CuCN + 4\,KC_2H_3O_2 + C_2N_2\ (Gas)$$

zu Cuprosalzen sich umsetzen, so muß man, um Cyanverluste zu vermeiden, das Cuprisalz vor der Zugabe des Cyankaliums zu Cuprosalz reduzieren. Dazu dient das Natriumsulfit:

$$2\,Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2\,Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow Cu_2SO_3 + Na_2SO_4 + 2\,NaC_2H_3O_2 + 2\,C_2H_4O_2.$$

Da aber die hierbei entstehende freie Essigsäure die Austreibung von Blausäure veranlassen könnte, muß diese neutralisiert werden. Das bewirkt der Sodazusatz des Bades.

Man überzeuge sich, durch Umrechnung auf molekulare Mengen, daß die in obiger Vorschrift angegebenen Quantitäten der benutzten Stoffe den von der Theorie verlangten stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen.

C. HERSTELLUNG WICHTIGER UNORGANISCHER PRÄPARATE.

1. Aufgabe. Chloralkali-Elektrolyse.

Vorbemerkung. Die „Chloralkalielektrolyse" umfaßt alle Erscheinungen, welche beim Durchgang des elektrischen Stromes durch wässrige Lösungen von Chlorkalium oder Chlornatrium auftreten. Zu diesen gehört einmal die Bildung von Hypochlorit (Bleichlaugen) und Chlorat und weiter diejenige von Chlor und Alkali nach ihren verschiedenen Ausführungsformen.

a. Hypochlorit und Chlorat.

(F. **14** B, 2a.)

Bei der Verfolgung der Bildung von Hypochlorit und Chlorat spielt die Gasanalyse eine wichtige Rolle. Sie setzt uns nämlich in den Stand, ganz allgemein elektrolytische Reduktions- und Oxydationsvorgänge ihrem Betrage nach in jedem Moment zu ermitteln, ohne dem Elektrolyten die geringste Probe zu entnehmen. Denn wenn durch zwei Lösungen ein Strom gleicher Stärke eine gleiche Zeit fließt — was der

Fall ist, wenn man sie hintereinander schaltet — so werden sie von derselben Strommenge durchsetzt. Findet in beiden Lösungen ausschließlich Zersetzung des Wassers in H_2 und O_2 statt, handelt es sich also um zwei hintereinander geschaltete Knallgascoulometer, so müssen die entwickelten Knallgasmengen ihrem Volumen und ihrer Zusammensetzung nach völlig gleich sein. Ist aber nur die eine Zelle ein Coulometer, die andere dagegen mit einer Lösung gefüllt, die einen reduzierbaren oder einen oxydablen Stoff enthält, so wird aus letzterer unter Umständen weniger Gas entwickelt als aus dem Coulometer. Die Messung und Analyse des Zellengases und dessen Vergleich gegen das gleichzeitig im Coulometer entwickelte Gasgemisch ergibt den auf die Reduktion oder Oxydation entfallenden Stromanteil. Das Nähere über diese Art der Analyse werden wir bei den Versuchen selbst kennen lernen.

Es ist zweckmäßig, zuvor das über die Benutzung der Gasfangrohre auf S. 238 Gesagte durchzulesen.

Die Aufgabe, betreffend die Bildung von Hypochlorit und Chlorat ist in 2 Formen gestellt:

α) Verfolgung der Vorgänge durch einen Versuch. Diese Form empfiehlt sich für das übliche Praktikum.

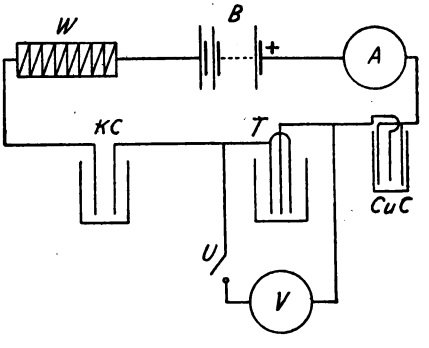
β) Verfolgung der Vorgänge durch drei Versuche. Dies empfiehlt sich für Fortgeschrittene, welche sich mit der Theorie vertrauter machen sollen. Für diejenigen, welche nach β) arbeiten, kommt natürlich α) in Wegfall.

α. Verfolgung der Vorgänge durch einen Versuch.

Versuch 36.*

Schaltungsskizze 20.

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
U Stromunterbrecher. (S. 12)
W Regulierwiderstand. (S. 31)
CuC Kupfercoulometer (S. 21)
KC Knallgascoulometer. (S. 23, Fig. 12)
T Elektrolytischer Trog.



Der elektrolytische Trog, Fig. 45 (S. 132) *g*, besteht aus einem Präparatenglas von 300 ccm Fassungsvermögen mit passendem flachen

Gummistopfen (etwa 2 cm dick). Derselbe erhält 5 Bohrungen, eine in der Mitte, die anderen 4 von dieser gleich weit (1,5 cm) entfernt und symmetrisch angeordnet. Die Zuführungsdrähte zu den drei Elektroden *a*, *b*, *b* sind in Glasröhren eingeschmolzen und vermittels dieser durch drei in einer Linie liegende Bohrungen des Stopfens gesteckt, die Anode *a* in der Mitte, die Kathoden *b*, *b* zu beiden Seiten.

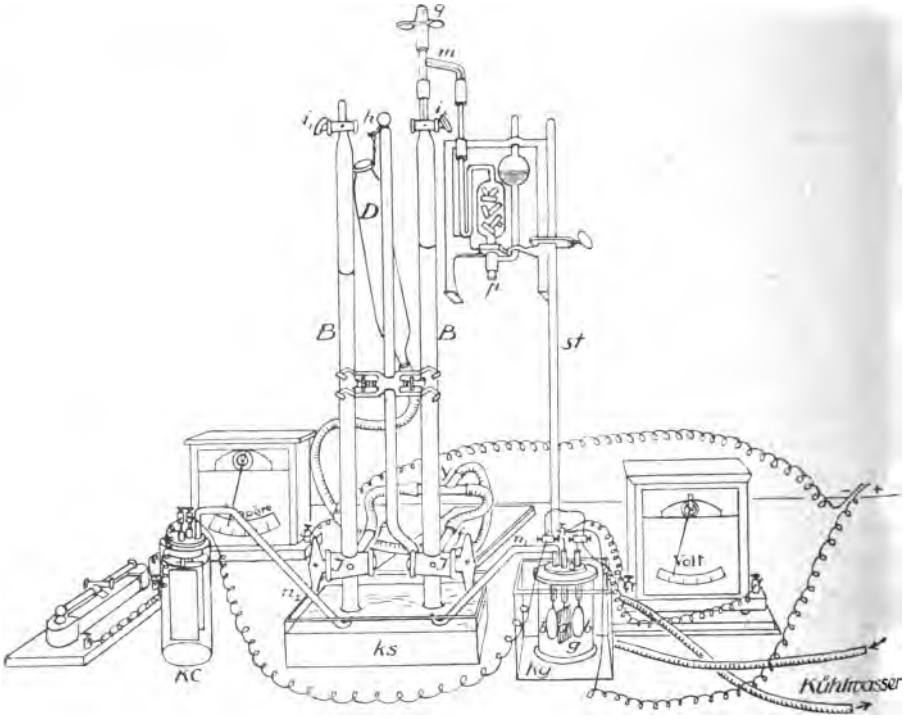


Fig. 45

Die Anode *a* ist ein ca. 10 qcm großes, an einen Platindraht angeschweißtes Platinblech. Die Kathoden bestehen aus Schleifen von dünnem Platindraht, die an einem dickeren Platinzuleitungsdraht angeschweißt sind. Besser noch sind aus Draht gefertigte ⊞-(Fensterkreuz)elektroden. Der äußere Umfang dieser Kathoden soll etwa dem des Anodenbleches entsprechen, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Stromlinien über letzteres zu erzielen. Die 3 Elektroden werden planparallel zueinander angeordnet und sollen nach Aufsetzen des Stopfens in den Elektrolyten untertauchen.

Der Trog wird mit 250 ccm einer 25prozentigen Lösung reinen Chlornatriums gefüllt, die pro 100 ccm 0.2 g Kaliumchromat gelöst enthält. Zwischen Stopfen und Flüssigkeitsniveau soll nur ein etwa 1—1,5 ccm breiter Raum verbleiben.

Durch eine der noch freien Bohrungen des Stopfens steckt man ein Glasrohr so tief, daß es in die Flüssigkeit eintaucht. Seine Länge wird so bemessen, daß es dabei noch ein Stück über den Stopfen herausragt. Über dieses hervorstehende Ende schiebt man ein Stückchen Gummischlauch und verschließt mit einem kurzen Glasstäbchen. Dieses Rohr soll die Entnahme von Flüssigkeitsproben ermöglichen. Man wählt es deshalb von solchem Durchmesser, daß man die zur Entnahme dienende Pipette bequem einführen kann. Das Eintauchen unter das Flüssigkeitsniveau ist nötig, um das Eindringen von Luft bei der Probenahme zu verhüten.

Durch die letzte Bohrung des Stopfens steckt man das kürzere Ende des zweimal knieförmig gebogenen Gasableitungsrohres n_1 so weit, daß es unten mit dem Stopfen abschneidet.

Der elektrolytische Trog wird während der Elektrolyse in ein Kühlgefäß *kg* gestellt (S. 40), durch welches während des Versuches Leitungswasser fließt.

n_1 und das vom Knallgascoulometer *KC* kommende Gasableitungsrohr n_2 münden in eine größere Kristallisierschale *ks*, oder — was weniger zerbrechlich — in ein flaches emailliertes Eisengefäß (Spucknapf). In dieses tauchen zwei mit $^1/_{10}$ ccm Teilung und oben und unten mit Glashahn versehene Gasfangrohre *B* (Fig. 13a S. 238), fassend etwa 110 ccm. Sie stehen durch am unteren Glashahnstück seitlich abgehende Ansatzrohre *f* und durch das Dreiwegrohr *y* unter Vermittelung von Gummischläuchen mit dem Niveaurohr *D* in Verbindung, welches an den Haken *h* aufgehängt ist. Das rechts gezeichnete dieser Gasfangrohre besitzt eine Zweiwegekapillare *m*, die es entweder beim Öffnen des Quetschhahnes *q* und des Glashahnes i_2 mit der Luft oder bei Schließen des Quetschhahnes und Öffnen von i_2 mit einer Hempelpipette *p* zur Absorption von Sauerstoff, die an dem Stativ *st* befestigt ist, in Verbindung zu bringen gestattet.

Die Pipette[1] ist gefüllt mit Röllchen aus Kupferdrahtnetz und folgender Lösung:

[1] W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig 1900) 142.

1 Raumteil gesättigter Lösung käuflichen Ammoniumkarbonats,
$^1/_2$ „ Ammoniak, spezifisches Gewicht 0.93.
$^1/_2$ „ Wasser.

Man halte ferner bereit:

zwei in $^1/_{10}$ ccm geteilte Titrationsbüretten mit einer Lösung von $^n/_{10}$-Arseniger Säure und einer solchen von $^n/_{10}$-Permanganat;
eine 1 ccm-Pipette.

Nach Zusammenstellung der Apparate füllt man die Kristallisierschale und die Gasauffangrohre mit Wasser (S. 238). Die äußeren Enden der Gasentbindungsrohre sollen im Wasser der Kristallisierschale untertauchen und werden zunächst so gestellt, daß sie sich nicht unter den Gasauffangrohren befinden.

Man richte den Beginn des Versuches so ein, daß man ihn 5 Stunden lang verfolgen kann. Nach dem Wägen und Einhängen der Kupferkathode des Coulometers wird der Strom eingeschaltet, seine Stärke auf 2 Ampère reguliert (und auch während des ganzen Versuches so gehalten) und die Zeit notiert. Versuchszelle und Knallgascoulometer sind hintereinander geschaltet, werden mithin von der gleichen Strommenge durchflossen. Wenn freilich wie in der Zeichnung über die Versuchszelle ein Voltmeter geschaltet ist, trifft das nicht streng zu. Ist auch bei großem Voltmeterwiderstand der durch denselben gehende Stromanteil zu vernachlässigen, so ist es doch exakter, vermittels eines Stromschlüssels (*U in Schaltungsskizze 20* S. 131) das Voltmeter nur dann anzuschalten, wenn man eine Spannungsablesung auszuführen wünscht.

Die in den Zellen entwickelten Gase entweichen zunächst in die Luft. 15 Minuten nach Beginn des Stromflusses faßt man die Gasentbindungsrohre mit je einer Hand und führt, nach richtiger Drehung der Hähne *J* (S. 238), ihre äußeren nach oben gebogenen Enden genau gleichzeitig unter die Gasfangrohre. Nachdem sich von dem Coulometergas etwa 80 ccm angesammelt haben, zieht man wieder genau zu gleicher Zeit beide Entbindungsrohre unter den Fangrohren fort. Nun werden die letzteren durch entsprechende Stellung der Hähne *J* (S. 238) mit dem Niveaurohr *D* in Verbindung gebracht. Letzteres wird darauf an das linke Fangrohr *B* so gehalten, daß die Niveaus in beiden Röhren in einer Horizontalebene liegen, und das Volumen des Knallgases abgelesen und notiert. $^1/_3$ davon ist Sauerstoff,

$^2/_3$ Wasserstoff. In gleicher Weise wird danach das Volumen des Zellengases in dem rechten Gasfangrohr abgelesen, durch *m* in Pipette *p* gebracht und dort 5 Minuten belassen. Nach Zurückführung des Gases ins Fangrohr wird das restierende Volumen bestimmt, welches nun aus Wasserstoff besteht, während man den Sauerstoff durch Subtraktion des Wasserstoffs vom Gesamtvolumen findet. Man füllt nun die Rohre *B* wieder mit Wasser, indem man die Hähne *J* entsprechend dreht (S. 238), das Niveaurohr *D* nach öffnen von i_1, i_2 und *q* hochhebt und i_1 und i_2 nach Füllung wieder verschließt. Sollte das in *D* befindliche Wasser hierzu nicht ausreichen, so geht man nach entsprechender Drehung einer der Hähne *J* (S. 238) mit *D* nach unten, wobei in dieses Wasser hereingehebert wird. Sind so die Fangrohre mit Wasser gefüllt, so dreht man die Hähne *J* in die Auffangstellung und der Apparat ist zu einer neuen Gasanalyse fertig.

Derartige Gasanalysen werden nach Verlauf bestimmter Zeiträume wiederholt, etwa alle halben Stunden, und die Resultate in eine bereitgehaltene Übersicht 11 eingetragen. Unter „Stunden nach Beginn der Elektrolyse" verzeichnet man den Zeitpunkt des Beginns der Gasanalyse oder exakter diesen Zeitpunkt + $^1/_2$ der Zeit, welche zwischen Beginn und Beendigung der Analyse verstrich.

Übersicht 11.

Stunden nach Beginn der Elektrolyse	Knallgas			Zellengas			% Oxydation	% Ausbeute	ccm As_2O_3	Klemmspannung
	H_2+O_2	H_2	O_2	H_2+O_2	H_2	O_2				

In der Zeit, die zwischen der Ausführung zweier Gasanalysen liegt, also etwa $^1/_2$, 1, 1 $^1/_2$ usw. Stunde nach Beginn der Elektrolyse, entnimmt man mit einer Pipette 1 ccm des Elektrolyten, läßt ihn in ein bereitstehendes mit etwa 50 ccm Wasser beschicktes Becherglas fließen und titriert mit der $^n/_{10}$-n arsenigen Säure nach Pennot[1] den Hypochloritgehalt durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier. Die Resultate fügt man ebenfalls in die Tabelle ein.

Die gasanalytischen Daten setzen uns in den Stand, die in der Zelle vor sich gehenden Reduktions- und Oxydationsvorgänge ihrem

[1] F. P. Treadwell, quantitative Analyse 5. Aufl. (Wien 1911) 575.

Umfang nach in jedem Stadium der Elektrolyse festzustellen. Beispielsweise seien bei einer Analyse gefunden worden: 75 ccm Coulometergas und 55 ccm Zellengas mit 15 ccm O_2 und 40 ccm H_2. Im Coulometer hat ausschließlich eine Zersetzung des Wassers in seine Elemente stattgefunden, das Gas besteht mithin aus 50 ccm H_2 und 25 ccm O_2. Wenn in der Versuchszelle ebenfalls nur eine Wasserzersetzung in die elementaren Gase vor sich gegangen wäre, hätte das aus ihr entweichende Gas gleichfalls aus 50 ccm H_2 und 25 ccm O_2 bestehen müssen. Denn wir haben ja aus beiden Zellen die in gleichen Zeiten durch denselben Strom entwickelten Gase aufgefangen. Da nun laut Analyse im Zellengase nur 40 ccm H_2 und 15 ccm O_2 enthalten sind, so müssen (50—40) = 10 ccm H_2 und (25—15) = 10 ccm O_2 zur Reduktion bzw. Oxydation vernutzt worden sein.

Wären 50 ccm H_2 verbraucht, so betrüge die Reduktion 100 %; da nur 10 ccm fehlen, beträgt sie nur 20 %.

Wären 25 ccm O_2 verbraucht, so betrüge die Oxydation 100 %; da nur 10 ccm fehlen, beträgt sie nur 40 %.

Zweck der Chloralkalielektrolyse ohne Diaphragma ist, Oxydationsprodukte (Hypochlorit und Chlorat) zu erzeugen. Die beobachtete Oxydation bedeutet daher einen Gewinn. Die Reduktion rührt daher, daß die vom Strom erzeugten Oxydationsprodukte an der Kathode wieder zerstört werden, bedeutet mithin einen Verlust. Die Ausbeute ist demnach die Differenz von Gewinn und Verlust, von Oxydation und Reduktion, so daß bei unserem Beispiel eine prozentische Stromausbeute von 20 % vorliegt. Es wird sich zeigen, daß bei unserem Versuch wegen der Gegenwart des Chromats (S. 143) die prozentische Reduktion nur sehr kleine Werte besitzt und daher vernachlässigt werden kann.

Die sämtlichen gasanalytischen Daten werden in dieser Weise auf Oxydation und Ausbeute verrechnet und die Ergebnisse der Übersicht 11 einverleibt.

Zur Konstruktion eines Schaubildes trägt man die Zeiten nach Beginn der Elektrolyse als Abszissen, die prozentische Ausbeute einerseits und die Anzahl zur Titration gebrauchter ccm As_2O_3 andrerseits als Ordinaten auf. Es ergibt sich dann eine der Fig. 46 ähnliche.

Man erkennt an Hand dieser Figur, daß Ausbeute und Hypochloritkonzentration gleichmäßig mit der Dauer der Elektrolyse sich ändern und gleichzeitig konstant werden. Das Hypochlorit ist das wirksame Agens der elektrolytischen Bleichlaugen; will man solche

erzeugen, so muß man, um nicht Strom zu vergeuden, die Elektrolyse unterbrechen, ehe die Kurve für den Hypochloritsauerstoff in die Horizontale umbiegt. Da von diesem Moment ab kein Hypochlorit mehr gebildet und dennoch — zufolge der positiven Werte der Ausbeute — der Strom zur Oxydation benutzt wird, so muß außer dem Hypochlorit noch mindestens ein weiteres Oxydationsprodukt entstanden sein. Es ist das Chlorat, welches ausschließlich gebildet wird, sobald Konstanz des Hypochloritgehaltes eingetreten ist.

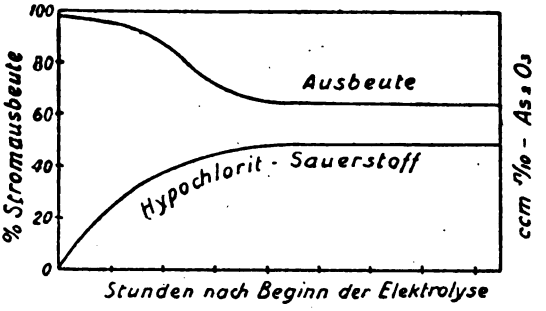


Fig. 46

Ist die Elektrolyse soweit fortgeschritten, was nach etwa 4 bis 5 Stunden der Fall ist, so läßt man sie weiter auf Chlorat 24 Stunden gehen, indem man von da ab seltener, jedenfalls aber zum Schluß eine Gasanalyse und Titration ausführt. Danach fügt man mit einer langstieligen Pipette oder vermittels eines Trichters mit dünnem und langem Ansatzrohr so viel konzentrierte Salzsäure dem Elektrolyten in der Gegend des Gefäßbodens zu, daß ein Drittel des Hypochlorits nach

$$NaClO + HCl = HClO + NaCl$$

in unterchlorige Säure übergeht und stellt die dadurch bewirkte Erhöhung der Stromausbeute durch 2 Gasanalysen fest, deren eine $^1/_4$ Stunde nach dem Säurezusatz, deren andere etwa 1 Stunde nachher ausgeführt wird. Auch der Hypochloritgehalt wird gleichzeitig ermittelt. Dann unterbricht man den Strom, füllt den Elektrolyten auf 500 ccm auf und bestimmt in 2 ccm den Gehalt an gesamten aktivem Sauerstoff (fast nur Chlorat) in folgender Weise.

Man kocht die Probe mit einer abgemessenen Menge einer Ferrosulfatlösung, deren Wirkungswert gegen $^n/_{10}$ Permanganat festgestellt ist, in einem mit Bunsenventil verschlossenen oder mit Kohlensäure gefüllten[1] Kolben und titriert nach dem Abkühlen den Überschuß des Ferroeisens mit derselben Permanganatlösung zurück. Da die Probe Chloride enthält, muß dies nach Zimmermann-Reinhardt[2] geschehen.

[1] F. P. Treadwell, quantitative Analyse 5. Aufl. (Wien 1911) 84.
[2] Ebenda, S. 506.

Mit Hilfe des im Coulometer abgeschiedenen Kupfers bestimmt man die Stromausbeute. Diese muß mit dem aus den Gasanalysen sich ergebenden Mittelwert übereinstimmen, den man in folgender Weise feststellt.

Auf einem Stück nicht zu dünnen Millimeterpapiers wird die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Zeit graphisch dargestellt, indem man die Zeiten in Stunden als Abszissen, die prozentischen Stromausbeuten als Ordinaten eines rechtwinkligen Koordinatensystems benutzt. Bei Verbindung der einzelnen, den Bestimmungen entsprechenden Punkte ergibt sich eine Kurve von der Gestalt $a_1\,bce$ der Fig. 47. dh ist der Zeitabschnitt, über den die Elektrolyse angedauert hat.

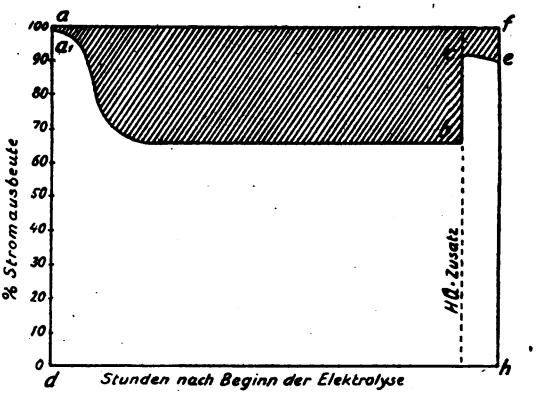


Fig. 47

In h und a errichtet man Senkrechte auf dh bzw. ad bis zum Schnitt in f. Dann entspricht die nichtschraffierte Fläche $a_1bcehda_1$ der wirklichen, das Rechteck $adhf$ der theoretischen Ausbeute. Man wägt am einfachsten die den beiden Flächen entsprechenden Papierstücke. Wiegt das Rechteck $x\,g$, das nichtschraffierte Stück $y\,g$, so ist die prozentische Stromausbeute $100\,\frac{y}{x}$. Dieser Wert muß mit dem titrimetrisch ermittelten übereinstimmen. *Erläuterung* (S. 140).

β) Verfolgung der Vorgänge durch 3 Versuche.

Schaltungsskizze 20. (S. 131.)

Der elektrolytische Trog und der Aufbau der Apparate ist derselbe wie bei Versuch 36, Fig. 45 (S. 132).

Versuch 37. Elektrolyse ohne Chromat.

Das Coulometer wird fortgelassen. Der Elektrolyt besteht aus einer 20prozentigen Chlornatriumlösung ohne Chromatzusatz. Der Versuch wird genau so durchgeführt wie Nr. 36 unter zeitweiliger

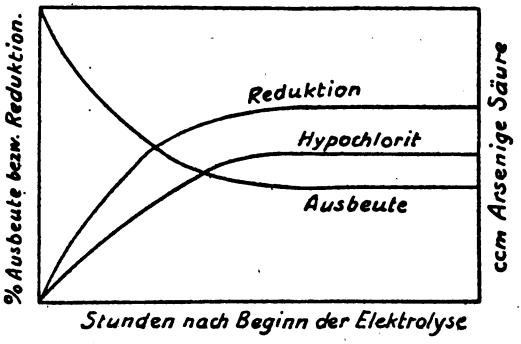


Fig. 48

Titration des Hypochlorits und Gasanalyse, doch nur etwa 5 Stunden fortgesetzt, bis der Hypochloritgehalt konstant geworden ist und dann unterbrochen. Die Bestimmung der Stromausbeute und der bei Versuch 36 gemachte Zusatz an HCl unterbleibt. Die Resultate über Oxydation, Reduktion und Hypochloritsauerstoff werden in ihrer Abhängigkeit von der Zeit wie dort graphisch dargestellt und man erhält ein der Fig. 48 ähnliches Bild.

Versuch 38. Elektrolyse mit Chromat.

Schaltungsskizze 20. (S. 131.)

Es ist alles so wie bei Versuch 37, nur wird das Coulometer eingeschaltet. Der Elektrolyt besteht aus einer 20prozentigen Lösung von Chlornatrium, der pro 100 ccm 0,2 g Kaliumchromat zugesetzt ist.

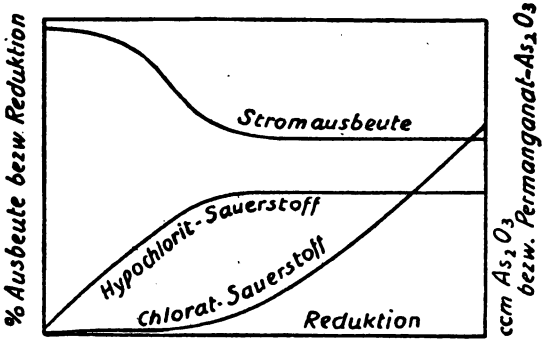


Fig. 49

1, 2, 3 usw. Stunden nach Beginn der Elektrolyse werden dem Elektrolyten zweimal 1 ccm entnommen. Der eine wird dazu benutzt, um das Hypochlorit zu bestimmen, während der andere zur Ermittelung des Gesamtsauerstoffs in der auf Seite 137 beschriebenen Weise dient.

$^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$ usw. Stunden nach Beginn der Elektrolyse werden, wie bei Versuch 36 (S. 134), Gasanalysen ausgeführt. Sämtliche Resultate stellt man nach Art der Übersicht 10 zusammen. Sie geben in graphischer Darstellung ein der Fig. 49 entsprechendes Bild.

Übersicht 12.

Stunden nach Beginn	Knallgas ccm			Zellengas ccm			Prozente			ccm		Klemmspannung
	H_2+O_2	H_2	O_2	H_2+O_2	H_2	O_2	Reduktion	Oxydation	Ausbeute	As_2O_3	$\frac{K\,Mn\,O_4}{-As_2O_3}$	

Nach 6 bis 7 Stunden wird der Versuch unterbrochen, das im Coulometer niedergeschlagene Kupfer gewogen und daraus die geflossene Strommenge gefunden. Der gesamte Elektrolyt wird in einen Meßkolben gegossen und auf ein bestimmtes Volumen — etwa 500 ccm — verdünnt. In einem aliquoten Teil wird, wie bei Versuch 35 beschrieben, der Gesamtsauerstoff bestimmt und die Stromausbeute berechnet.

Die gasanalytischen Werte für die zeitliche Ausbeute benutzt man, um, wie auf Seite 122 beschrieben, die mittlere Stromausbeute an Oxydationsprodukten zu bestimmen.

Der wesentlichste Unterschied in den Ergebnissen von Versuch 38 gegenüber Versuch 37 ist der, daß die Reduktion nahezu ausbleibt, und daß der konstante Hypochloritgehalt und die konstante Stromausbeute größer ist. Hier sehen wir weiter, daß so lange das Hypochlorit in seiner Konzentration merklich ansteigt, das Chlorat nur langsam zunimmt. Erst, wenn der Hypochloritgehalt konstant geworden ist, wächst das Chlorat beträchtlich und stetig, ein Zeichen, daß von diesem Moment ab die gesamte Stromarbeit zur Bildung von Chlorat gebraucht wird.

Erläuterung zu Versuch 36—38. Die Deutung der Erscheinungen gestaltet sich folgendermaßen:

Zu Beginn der Elektrolyse sind außer denen des Wassers von Ionen nur $Na^{\cdot}$ und Cl' vorhanden. Da von den ersteren $H^{\cdot}$ auch in sehr geringer Konzentration viel leichter als $Na^{\cdot}$ entladen wird, findet an der Kathode der Entladungsvorgang statt:

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} - 2\,F = 2\,OH' + H_2$$

Die Nachlieferung von $H^{\cdot}$ geschieht durch den Vorgang:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,OH' + 2\,H^{\cdot},$$

während die von den entladenen $H^{\cdot}$ verlassenen OH' mit $Na^{\cdot}$ Alkalihydroxyd geben:

$$2\,OH' + 2\,Na^{\cdot} \rightleftarrows 2\,NaOH.$$

An der Kathode werden also durch 2 F 2 Äquivalente Wasserstoff und 2 Äquivalente Natriumhydroxyd gebildet.

An der Anode könnten zufolge der gegenseitigen Lage des Sauer-

stoff- und Chlorpotentials die OH′ des Wassers etwas leichter als die Cl′ der 3- bis 4-n-NaCl-lösung entladen werden. Da aber jene zur Entladung einer starken Überspannung bedürfen, tritt hier letzterer Vorgang allein ein:

$$2\,Cl' + 2\,F = Cl_2.$$

Nach dem Gesetz von Faraday entstehen kathodische und anodische Produkte, also hier H_2, NaOH und Cl_2 in äquivalenter Menge. Kommen die beiden letztgenannten durch Diffusion oder durch die vom entwickelten Wasserstoff hervorgerufene Bewegung der Lösung zusammen, so geben sie in derselben Weise, wie es beim Einleiten von Chlor in Natronlauge geschieht, Hypochlorit:

$$Cl_2 + 2\,NaOH = NaCl + NaOCl + H_2O \text{ bzw.}$$
$$Cl_2 + 2\,OH' = Cl' + ClO' + H_2O.$$

Das so entstehende Hypochlorit wird mit fortschreitender Elektrolyse zunehmen, solange nicht der Strom auf dasselbe einwirkt. Nun besteht aber die Tatsache, daß die Zersetzungsspannung einer chloridfreien n-NaOCl-lösung kleiner ist, als die einer n-NaCl-lösung. Wird eine anfangs hypochloritfreie Chloridlösung elektrolysiert, d. h. bestimmt der Vorgang der Chlorentladung das Anodenpotential, so wird es also einer nur sehr kleinen ClO′-konzentration an der Anode bedürfen, damit diese Anionen mitentladen werden. Da, wie wir bald sehen werden, diese Entladung mit einer Umwandlung des Hypochlorits verbunden ist, sollten sich nur kleine Mengen davon bei der Chloridelektrolyse in der Lösung ansammeln können. Wenn wir im Gegensatz dazu größere Quantitäten nachweisen konnten, so rührt das daher, daß in Wirklichkeit sich nicht im ganzen Elektrolyten NaOH und Cl_2 in äquivalenten Mengen treffen, sondern daß ersteres dicht an der Kathode, letzteres in der nahen Umgebung der Anode vorwiegt. In solchem Falle ist zu berücksichtigen, daß die Wechselwirkung zwischen Cl_2 und OH′ eigentlich in zwei von der Anode aus einander folgenden und zwar umkehrbaren Vorgängen stattfindet:

1) $Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl'$
$HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O$

Dadurch wird zunächst an der Anode nicht Hypochlorit, sondern unterchlorige Säure entstehen und erst in einiger Entfernung von ihr Hypochlorit. Nur letzteres ist — wie alle Alkalisalze — stark in seine Ionen zerfallen, während die unterchlorige Säure als sehr schwache Säure, nur in ganz untergeordneter Menge ClO′ abspaltet. Daher kann dicht an der Anode eine nicht unbeträchtliche Konzentration an Hypchloritsauerstoff herrschen, ohne daß damit mehr als eine ganz

geringfügige ClO'-konzentration verbunden zu sein braucht. Erst wenn im Elektrolyten sich immer mehr Hypochlorit ansammelt und dadurch seine Anionen neben Cl' reichlicher nach der Anode wandern, wird deren Konzentration hier steigen. In dem Maße, wie dies geschieht, werden diese Ionen mehr und mehr der Entladung an der Anode unterliegen. Diese erfolgt nach

2) $6\,ClO' + 6\,F = 6\,ClO$
$6\,ClO + 3\,H_2O = 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$
$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\,F = 2HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O$

Die 6 Äquivalente Säure, welche hierbei entstehen, werden durch die 6 Äquivalente Lauge, welche an der Kathode gebildet werden müssen, wenn 6 ClO' anodisch entladen werden, neutralisiert.

$2\,HClO_3 + 4\,HCl + 6\,OH' = 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 6\,H_2O$
$6\,ClO' + 6\,OH' + 6\,F = 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,H_2O + 3\,O$

Mit dem Beginn und dem Anwachsen des Vorgangs 2 beginnt und wächst auch die Sauerstoffentwicklung sowie die Chloratbildung. Der Strom teilt sich dann an der Anode in die Entladung der Cl- und ClO-ionen gemäß dem Verhältnis ihrer Konzentration und der Leichtigkeit ihrer Entladbarkeit. Da auf diese Weise von dem zeitlich gebildeten ClO immer mehr zur Chloratbildung verbraucht wird, kann sein Konzentrationszuwachs nicht dauernd proportional der Zeit sein, sondern muß immer geringer werden, bis ein Moment kommt, wo ebensoviel nach

3) $2\,Cl' + 2\,OH' + 2\,F = Cl' + ClO' + H_2O$

gebildet wie nach

4) $6\,ClO' + 6\,OH' + 6\,F = 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,H_2O + 3\,O$

zerstört wird. Von da ab findet kein Zuwachs der Hypochloritkonzentration und der Sauerstoffentwicklung mehr statt. Die Hypochloritkonzentration bleibt konstant und es wird nur noch Chlorat vom Strom erzeugt. Tragen wir dem Umstand, daß dann ebensoviel ClO gebildet wie zerstört wird, dadurch Rechnung, daß wir die beiden Gleichungen

3a) $12\,Cl' + 12\,OH' + 12\,F = 6\,Cl' + 6\,ClO' + 6\,H_2O$ und
4) $6\,ClO' + 6\,OH' + 6\,F = 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,H_2O + 3\,O$ addieren,

so ergibt sich

$12\,Cl' + 18\,OH' + 18\,F = 10\,Cl' + 2\,ClO_3' + 9\,H_2O + 3\,O$ oder
5) $2\,Cl' + 18\,OH' + 18\,F = 2\,ClO_3' + 9\,H_2O + 3O$

als Bruttogleichung für den nunmehr sich ausschließlich abspielenden Vorgang. Diese zeigt, daß für 18 F nur 12 Äquivalente statt der möglichen 18, also $^2/_3$ aktiven Sauerstoffs als Chlorat gebildet werden, während 6 Äquivalente gasförmigen Sauerstoffs entstehen, die verloren gehen. Von dem Punkte ab, wo die Hypochloritkonzentration konstant wird, muß es auch die Stromausbeute werden, und zwar kann diese in maximo 66,6 % betragen. Dabei ist vorausgesetzt, daß das Hypochlorit durch keinen anderen Vorgang als den durch Gleichung 2 wiedergegebenen verschwindet und daß auch dieser allein die anodische Sauerstoffentwicklung veranlaßt. Letzteres trifft in starker neutraler Alkalichloridlösung mit großer Annäherung zu. Das im Laufe der Elektrolyse sich anreichernde Chlorat ändert hieran nichts, da seine Zersetzungsspannung weit höher liegt, als die des Chlorids, seine Teilnahme an den Anodenvorgängen also solange unterbleibt, als noch Cl′ an der Anode in einer der Stromdichte genügenden Konzentration zur Verfügung stehen.

Beim Versuch 37 erreichte die Ausbeute jenen Wert von 66,6 % nicht, weil dort auch durch Reduktion Hypochlorit vernichtet wird[1]. Die ClO-ionen treffen nämlich unter den gewöhnlichen Verhältnissen auch auf die Kathode und reagieren mit dem dort entladenen Wasserstoff nach

6) $ClO' + 2\,H = Cl' + H_2O$.

Wenn nun aber die Kathode mit einem porösen Überzug aus einem nichtleitenden festen Stoff versehen ist, so kann das Andringen der ClO-ionen an die Kathode und damit auch die Reduktion erschwert oder überhaupt unterbunden werden. Solche wie Diaphragmen wirkende Überzüge bilden sich unter gewissen Umständen während der Elektrolyse. Wenn z. B. die Kochsalzlösung nur kleine Mengen eines Kalksalzes enthält, was schon bei dem Salz des Handels meist zutrifft, so beobachtet man besonders bei aus Drähten gefertigten Kathoden, daß sie sich mit einer Kalkkruste überziehen. Bei Verwendung von unreinem Kochsalz fallen deshalb in der Regel die Reduktionsbeträge wesentlich niedriger aus als bei Verwendung von reinem. — Auf eine solche Diaphragmenbildung ist auch die auffällige Wirkung des Chromatzusatzes bei Versuch 36 und 38 zurückzuführen. Durch Reduktion der Chromsäure bildet sich ein Chromoxyd, welches sich sehr fest auf die Kathode ablagert und schon als außerordentlich

[1] Chlorat wird an Platinkathoden nicht reduziert, sondern nur an Eisen.

dünner Überzug sowohl eine weitere Reduktion des Chromates als auch diejenige des Hypochlorits vollständig unterbindet.

Daß eine derartige Veränderung mit der Kathode vor sich gegangen ist, kann man nur dann einigermaßen erkennen, wenn dieselbe aus einem Blech bestand und man sie nach dem Abspülen mit Wasser mit einem unbenutzten reinen Platinblech gleicher Konvenienz im auffallenden Licht vergleicht; sie zeigt dann einen gelblichen Schein.

Versuch 39. Elektrolyse bei Gegenwart freier unterchloriger Säure.

Anordnung wie bei Versuch 36, Fig. 45 (S. 132).

Als Elektrolyt dient eine gesättigte Lösung von Chlorkalium, mit einem Zusatz von 0,2 g gelbem Kaliumchromat pro 100 ccm Lösung. Man halte ferner außer dem auf Seite 134 angegebenen bereit zwei weitere Titrationsbüretten mit einer Lösung von $^n/_{10}$-HCl und $^n/_{10}$-NaOH und eine 3%-ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Kathode des Kupfercoulometers wird gewogen und nach dem Einsetzen derselben die Elektrolyse mit 2 Ampère begonnen und so lange fortgesetzt, bis die Stromausbeute auf etwa 67% gesunken ist. Die dazu nötige Zeit ersieht man aus Versuch 38. Soweit wird der Versuch an einem Tage geführt und dann der Strom unterbrochen.

Am folgenden Tag wird der Strom wieder eingeschaltet und etwa nach einer Viertelstunde eine Gasanalyse gemacht und unmittelbar darauf in 1 ccm der Hypochloritsauerstoff bestimmt. Jetzt setzt man so viel konzentrierte Salzsäure zu, daß von dem vorhandenen Hypochlorit ein Drittel nach

$$7)\ NaClO + HCl = HClO + NaCl$$

in freie unterchlorige Säure übergeführt wird. Die Salzsäure läßt man wieder, wie bei Versuch 36 (S. 137) beschrieben, langsam durch das Probenahmerohr ganz unten auf den Boden der Zelle in den Elektrolyten einfließen, damit möglichst wenig Chlor entweicht. Nun führt man alle halben Stunden eine Gasanalyse und eine Bestimmung des Hypochlorits und der freien HClO aus.

Eine Lösung von NaClO und HClO kann man auf ihren Gehalt an HClO nicht direkt durch Titration mit $^n/_{10}$-NaOH titrieren, weil der Indikator zerstört wird und HClO eine zu schwache Säure wäre.

Die Bestimmung geschieht daher in folgender Weise:

5 ccm 3 % iges Wasserstoffsuperoxyd werden mit 60 ccm Wasser verdünnt und unter Zusatz von einem Tropfen Phenolphthalein mit

$^n/_{10}$-NaOH neutralisiert. Nun werden genau 10 ccm $^n/_{10}$-NaOH zugesetzt und 1 ccm des Elektrolyten einfließen gelassen. Es finden dabei folgende Reaktionen statt:

$$8)\ NaClO + H_2O_2 = NaCl + O_2 + H_2O$$
$$9)\ HClO + H_2O_2 = HCl + O_2 + H_2O.$$

Die dabei entstehende Salzsäure neutralisiert einen Teil der überschüssig zugesetzten NaOH. Man titriert nun (erforderlichenfalls unter Zusatz eines weiteren Tropfens Phenolphthalein) mit $^n/_{10}$-HCl bis zur Neutralität. Werden davon *b* ccm verbraucht, so sind (10—*b*) ccm $^n/_{10}$-NaOH zur Neutralisation der nach 9) aus HClO entstandenen HCl gebraucht worden. Ein Äquivalent dieser HCl zeigt aber, wie ebenfalls Gleichung 9) lehrt, das Vorhandensein von einem Mol HClO oder von zwei Äquivalenten Hypochloritsauerstoff in Gestalt freier unterchloriger Säure an. Die in der Untersuchungsprobe enthaltene HClO würde demnach bei der Titration mit $^n/_{10}$-As_2O_3 2 (10—*b*) ccm davon gebrauchen.

Ein weiterer zu gleicher Zeit entnommener ccm des Elektrolyten wird in auf Seite 135 beschriebener Weise mit $^n/_{10}$-As_2O_3 nach Pennot auf Hypochlorit untersucht. Werden hierbei *a* ccm verbraucht, so entsprechen diese dem Gesamthypochloritsauerstoff (HClO + NaClO), da, wie wir oben sahen, für die HClO 2 (10—*b*) ccm $^n/_{10}$-As_2O_3 benötigt werden, so entfallen auf NaClO *a*—2 (10—*b*) ccm $^n/_{10}$-As_2O_3.

Die Resultate stellt man nach Art der Übersicht 13 zusammen

Übersicht 13.

Stunden nach d. Säurezusatz	Knallgas ccm			Zellengas ccm			Prozente			a—2 (10—b) = NaClO	2 (10—b) = HClO
	H_2+O_2	H_2	O_2	H_2+O_2	H_2	O_2	Red.	Oxyd.	Ausb.		
0.											

In der ersten Horizontalreihe, neben Null Stunden nach dem Säurezusatz, finden die Analysendaten Platz, die kurz vor dem Säurezusatz erhalten wurden. Es zeigt sich dann, daß durch das Ansäuern die Stromausbeute steigt, der als NaClO vorhandene Hypochloritsauerstoff sinkt. Nach einem gewissen Zeitraum, dessen Größe von der Stromkonzentration — dem Verhältnis von Stromstärke und Elektrolytvolumen — abhängt, tritt wieder ein stationärer Zustand ein, gekenn-

zeichnet durch eine konstante Konzentration von HClO und NaClO und durch eine konstante Stromausbeute $> 66{,}6$ %. Ist dieser erreicht, so werden die Analysen eingestellt und der Versuch ev. über Nacht gehen gelassen. Nach Aufwand von etwa 70 Ampèrestunden (bei 200 ccm gesättigter KCl-lösung) führt man noch eine Gasanalyse und eine Bestimmung von HClO und NaClO aus und unterbricht den Versuch. Es zeigt sich meist, daß die Ausbeute und HClO-Konzentration etwas gesunken, die NaClO-konzentration etwas gestiegen ist, was daher kommt, daß bei der Elektrolyse saurer Chloridlösungen kleine Mengen gasförmigen Chlors entweichen.

Die Kathode des Coulometers wird jetzt gewogen, während man den Elektrolyten stromlos über Nacht stehen läßt. Am folgenden Tage saugt man das ausgeschiedene Kaliumchlorat auf dem Büchnertrichter ab, deckt mit wenig Wasser, befreit es zwischen Fließpapier vom größten Teil der Feuchtigkeit und läßt an der Luft trocknen. Es soll hier die Stromausbeute an festem Kaliumchlorat bestimmt werden: 1,186 g Cu entsprechen bei 100 % Stromausbeute 0,7618 g $KClO_3$.

Erläuterung. Die Wirkung der Säure erklärt sich folgendermaßen. Eine schwach alkalische oder neutrale Hypochloritlösung ist bei gewöhnlicher Temperatur über Wochen hinaus völlig beständig. Setzt man ihr aber unterchlorige Säure hinzu oder erzeugt solche in ihr durch Zugabe kleiner Mengen einer starken Säure, so tritt, wenn auch mit begrenzter Geschwindigkeit, Chloratbildung ein:

$$10)\quad 2\,HOCl + NaOCl \rightarrow NaClO_3 + 2\,HCl.$$

Die hierbei entstehende Salzsäure erzeugt sofort neue unterchlorige Säure aus dem Hypochlorit:

$$7)\quad 2\,HCl + 2\,NaOCl \rightarrow 2\,HOCl + 2\,NaCl.$$

Wenn auch in einer neutralen Choridlösung während der Elektrolyse in der Nähe der Anode sicherlich Lösungsschichten vorliegen, in denen HOCl und NaOCl nebeneinander vorkommen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden doch nicht so groß, daß die auf diesem eng begrenzten Raume nach Gleichung 10) sich vollziehende, rein chemische Chloratbildung neben der anodischen, nach Gleichung 2) Seite 126, merklich ins Gewicht fallen könnte. Wird aber durch Zusatz von Salzsäure dieses Nebeneinanderbestehen von HOCl und NaOCl über das ganze Elektrolytvolumen ausgedehnt, so wandelt Vorgang 10) auch trotz seiner begrenzten Geschwindigkeit erhebliche Mengen des vom Strome erzeugten Hypochlorits in Chlorat um. Diese Umwandlung

verläuft im Gegensatz zur anodischen, Gleichung 2, Seite 126, ohne Sauerstoffentwickelung und vermeidet die durch letztere bedingten Verluste an aktivem Sauerstoff.

Wenn mithin das elektrolytisch gebildete Hypochlorit bzw. die ClO-ionen der chemischen Chloratbildung anheimfallen, so steht jeweils weniger davon der anodischen Chloratbildung zur Verfügung; es wird der Verlust durch Sauerstoff geringer, die Stromausbeute höher werden. Denn da durch die rein chemische Chloratbildung die ClO'-konzentration im Elektrolyten sinkt, wendet sich die Anode wieder mehr der Entladung von Cl' zu Cl_2 zu, ein Vorgang, der ohne Stromverluste vor sich geht.

Auch nach dem Ansäuern stellt sich, wie wir sahen, schließlich wieder ein stationärer Zustand ein, charakterisiert durch eine konstante, aber gegen die neutralen Lösungen niedrigere Hypochloritkonzentration — neben einer bestimmten Konzentration an HClO — und ausschließliche Chloratbildung mit konstanter Stromausbeute, indem hier in der Zeiteinheit ebensoviel ClO' gebildet wird, wie durch die anodische und chemische Chloratbildung verschwindet.

Will man sich den Vorteil der Ansäuerung zunutze machen, so hat man darauf zu achten, daß man nur so viel Säure zusetzt, daß im stationären Zustand noch ClO' neben HClO vorhanden ist, weil sonst zu viel Chlor gasförmig entweicht. Eine allgemein gültige Vorschrift über den gerade zulässigen Säurezusatz läßt sich nicht geben. Derselbe hängt von der Stromkonzentration ab und muß ausprobiert werden. Ganz falsch wäre es, gleich zu Beginn der Elektrolyse Salzsäure zuzusetzen. Man würde damit nur erreichen, daß vom Anfang an lediglich Chlor entwickelt wird so lange, bis die HCl zerstört ist und danach dieselben Verhältnisse haben wie bei der Elektrolyse neutraler Lösungen.

b. Chlor und Alkali.

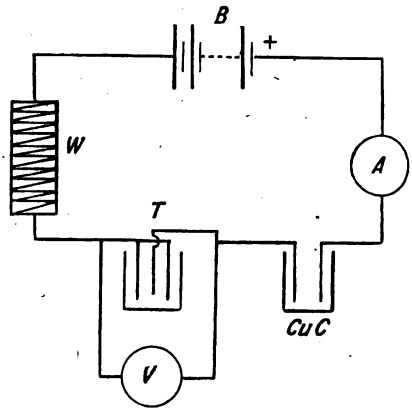
Vorbemerkung. Um bei der Elektrolyse der Chloralkalien freies Chlor und Alkali zu erhalten, sorgt man entweder dafür, daß das an der Kathode entstehende OH' möglichst daran gehindert wird, zu dem an der Anode gebildeten Chlor anzudringen — Diaphragmen- und Glockenverfahren — oder man vermeidet die Bildung von Alkalilauge im Elektrolyten dadurch, daß man als Kathode Quecksilber benutzt und das hierbei gebildete Alkaliamalgam außerhalb der Zelle mit Wasser in Lauge überführt — Quecksilberverfahren.

a. Diaphragmenverfahren. (F. 14 B, 3 c.)

Versuch 40. Verfolgung des allgemeinen Verlaufes.*

Schaltungsskizze 21.

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
T Elektrolytischer Trog. Fig. 50
CuC Kupfercoulometer. (S. 21).



Der elektrolytische Trog Fig. 50 besteht aus einem Akkumulatorenglas *f* (24 cm hoch, 17 cm breit, 8 cm tief). In diesem steht eine taschenförmige poröse Tonzelle *d* (21 cm hoch, 15 cm breit, 4,3 tief aus Pukall'scher Masse), welche durch einen Gummistopfen *st* ab-

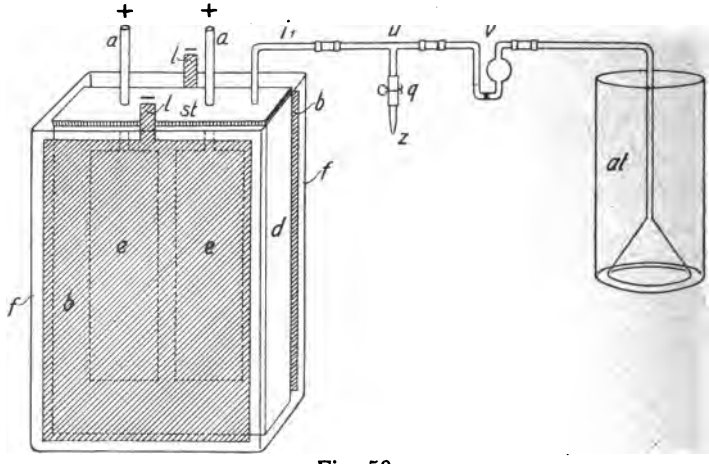


Fig. 50

geschlossen ist. Durch 2 Bohrungen desselben sind die paraffinierten Zuleitungsschäfte *a*, *a* der beiden aus Acheson-Graphit hergestellten Kohlenplatten *e*, *e* (jede 17 cm lang, 5 cm breit, 0,6 cm dick) gesteckt, die als Anoden dienen. Durch eine dritte Bohrung geht das knieförmig gebogene Glasrohr *i*. Außerhalb der Tonzelle, je an einer ihrer Breitseiten stehen die beiden Eisenkathoden *b*, *b*, Bleche von 16 cm Breite,

20 cm Höhe mit je einer Zuleitungslasche *l*. Der Abschluß der Tonzelle durch den Gummistopfen wird zweckmäßig noch durch Verstreichen mit Gummilösung (in einer Fahrradhandlung käuflich) vervollständigt.

Den (äußeren) Kathodenraum beschickt man bis nahe dem oberen Rande der Tonzelle mit (etwa 2 Liter) 12-prozentiger Chlornatriumlösung, deren Konzentration an Cl′ zuvor nach J. Volhard[1] titriert wurde, den (inneren) Anodenraum dagegen bis 1 cm unter den Stopfen mit einer zuvor zu messenden Menge gesättigter Kochsalzlösung, deren Konzentration ebenfalls genau ermittelt wird.

Das Rohr *i* dient zur Abführung des während der Elektrolyse entwickelten Chlors; es ist unter Zwischenschaltung des T-rohres *u* und des U-rohres *v* mit dem Chlorabsorptionsgefäß *at* verbunden. Dieses, in der Figur im Verhältnis zur Zelle zu klein gezeichnet, besteht aus einem großen, 5 bis 6 Liter fassenden Batterieglas, in dem ein umgestülpter Trichter steht. Der über der Trichterwandung befindliche Raum wird mit Koksstücken ausgesetzt und in die verbleibenden Zwischenräume gelöschter Kalk lose gefüllt.

Das U-rohr *v* ist mit einem Tropfen Wasser beschickt. Es wird für gewöhnlich horizontal gelegt, so daß sich der Tropfen in der Kugel befindet; nur während der Dauer einer Gasanalyse wird es vertikal gestellt, so daß der Tropfen einen beweglichen Abschluß bildet.

Man halte bereit:

eine einfache Hempelsche Meßbürette[2],

drei in $^1/_{10}$ ccm geteilte Titrationsbüretten,

zwei Hempelsche Pipetten[2] zur Absorption von Sauerstoff[3] und Kohlensäure,

eine 1ccm-Pipette und folgende Lösungen:

$^n/_{10}$-HCl, $^n/_{10}$-$AgNO_3$. $^n/_{10}$-Rhodanammonium,

20% ige Lösung von Jodkalium. Gesättigte Chlornatriumlösung.

Nach Wägung der Kathode des Kupfercoulometers wird der Strom eingeschaltet, auf 3 Ampère einreguliert und während des Versuchs konstant gehalten. Von Zeit zu Zeit wird das aus der Zelle entweichende Gas auf seinen Gehalt an Cl_2, CO_2 und O_2 untersucht. Zu dem Ende wird die Hempelsche Meßbürette mit der konzentrierten

---

[1] F. P. Treadwell, Quantitative Analyse. 5. Aufl. (Wien 1911) 580.

[2] W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig 1900) 30 und 38.

[3] Wegen der geringen Mengen des zu absorbierenden Sauerstoffs benutzt man eine Pipette, bei welcher der Absorptionsraum die Form eines Reagenzrohres besitzt, in dem eine Kupferspirale steckt.

Chlornatriumlösung (welche nur sehr wenig Chlor löst) beschickt und vermittels Stativ und Klemme mit seinem graduierten Teil so postiert, daß das mit Schlauch und Quetschhahn versehene ausgezogene Ende bei *z* zu stehen kommt.

Soll eine Gasanalyse ausgeführt werden, so öffnet man nach Vertikalstellung des U-rohrs *v* für einen Moment den Quetschhahn *q* und schiebt alsbald das Schlauchende der Meßbürette über das Rohrstückchen *z*. Nun öffnet man den Hahn *q* dauernd, faßt das nicht graduierte Niveaurohr mit der Rechten und öffnet mit der Linken den Quetschhahn der Meßbürette. Bei geeigneter Stellung des Niveaurohrs dringt nun das Chlor in das Meßrohr und man hat durch langsames Heruntergehen mit dem Niveaurohr dafür zu sorgen, daß der Wassertropfen in dem U-rohr *v* möglichst an einer Stelle bleibt, weil man dann sicher ist, daß während der Analyse der Gasdruck in der Zelle sich nicht wesentlich ändert und keine Luft von *at* in die Bürette gelangt. Hat man genügend Gas gesammelt, ca. 100 ccm, so schließt man *q* und auch den Quetschhahn an der Meßbürette, löst die Verbindung der letzteren mit *z* und liest das Volumen unter Atmosphärendruck ab. Jetzt schiebt man über den Schlauch, welcher das Niveaurohr und das Meßrohr der Hempelschen Meßbürette verbindet, einen Quetschhahn, steckt in den Schlauchansatz am ausgezogenen Ende eine mit Jodkaliumlösung gefüllte 2-ccm-Pipette mit der Vorsicht, daß keine Luft in ersterem verbleibt und öffnet behutsam den hier befindlichen Quetschhahn, wobei die Jodkaliumlösung einfließt und das gasförmige Chlor unter Jodabscheidung absorbiert. Natürlich darf hierbei keine Luft eintreten. Nachdem man etwas geschüttelt hat, öffnet man den Quetschhahn des Verbindungsschlauches erst wenig, dann vollständig und liest das verbleibende Volumen der Kohlensäure und des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck ab. Man erhält so Aufschluß über den Prozentgehalt des Gases an Chlor. — Durch die sich anschließende Überführung des Gasrestes in eine Kohlensäureabsorptionspipette findet man weiter den Gehalt an CO_2; der Rest wird in die Sauerstoffpipette gebracht, wodurch man den Gehalt an O_2 erfährt. Was übrig bleibt ist Stickstoff (von ev. vorhanden gewesener Luft).

Unmittelbar nach jeder Gasanalyse wird die Alkalität in einem ccm des Katholyten bestimmt. Man setzt die Elektrolyse so lange fort, bis derselbe durch freies Alkali ungefähr normal ist, wozu etwa 24 Stunden nötig sind.

Nach Abstellung des Stromes entfernt man sofort die Tonzelle aus dem Glastrog, mißt deren Inhalt und saugt zur Entfernung des Chlors

20 Minuten einen Luftstrom durch den Anolyten. Danach bestimmt man in ihm den Hypochlorit- und Gesamtsauerstoff (Differenz = Chlorat) und die noch vorhandene Chloridkonzentration.

Im Katholyten wird die insgesamt entstandene Alkalimenge ermittelt und zur Bestimmung der Stromausbeute mit dem im Coulometer niedergeschlagenen Kupfer verglichen. Auch vergleicht man den Chloridgehalt des Katholyten vor und nach der Elektrolyse, woraus sich ergibt, daß die Abnahme an Chloridmolekeln hier kleiner ist als die Zunahme der Hydroxydmolekeln, die Cl′ aus dem Kathodenraum also im geringerem Maße abgewandert als OH′ entstanden sind. Andererseits vergleicht man die Menge des im Anodenraum aufgetretenen aktiven Sauerstoffs mit dem aus dem Kathodenraum verschwundenen OH′ und die Chloridabnahme im Anodenraum mit der Menge entwickelten Chlors, die man findet, wenn man die Stromausbeuten an Chlor der an Alkali gleichsetzt.

Versuch 41. Zusammenhang der zeitlichen Alkaliausbeute mit der jeweiligen Konzentration an Cl′ und OH′.

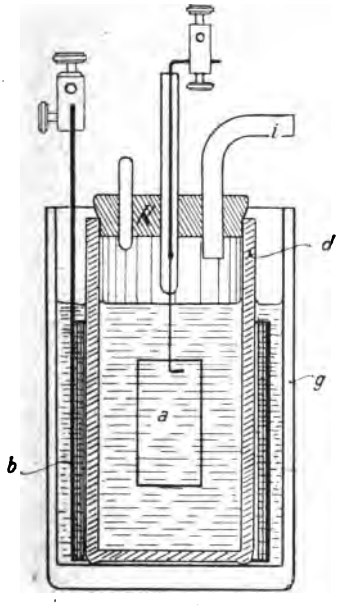


Fig. 51

Schaltungsskizze 21. (S. 148.)

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
W Regulierwiderstand (S. 31)
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
CuC Kupfercoulometer
T Elektrolytischer Trog. Fig. 51.

In einem Batterieglas *g* (15,5 cm hoch, 9,5 cm Durchmesser), Fig. 51, steht eine poröse Tonzelle *d* (13,5 cm hoch, 6,5 cm Durchmesser), welche durch einen Gummistopfen *k* (1,7 cm dick) mit 2 Bohrungen abgeschlossen ist. Durch die eine Bohrung ist die Anode *a*, ein glattes Platinblech (5 cm hoch, 2,5 cm breit) mit angeschweißtem Platindraht, in ein Glasrohr eingeschmolzen, gesteckt, durch die andere ein knieförmig gebogenes Glasrohr *i*. Außerhalb der Tonzelle steht die Kathode *b*, ein zu einem Zylinder gebogenes Eisenblech (0,5 mm dick, 9,2 cm hoch, 24 cm breit) mit Zuführungslasche (2 cm breit).

Die Tonzelle wird zweckmäßig vom Stopfen nach unten, soweit sie nicht in die Flüssigkeit taucht, mit sog. Isolierband umwickelt, um jedes Durchdringen von Chlor zu unterbinden.

Das Rohr *i* ist direkt mit einem Chlorabsorptionsturm, wie in Fig. 50 (S. 148) *at*, verbunden.

Man halte bereit

drei in $^1/_{10}$ ccm geteilte Titrationsbüretten,
eine 1-ccm-Pipette und folgende Lösungen:
$^n/_{10}$-HCl, $^n/_{10}$-$AgNO_3$, $^n/_{10}$-Rhodanammonium.

In die Tonzelle werden 275 ccm und in den zwischen ihr und dem Batterieglas befindlichen Raum 350 ccm 20%ige KCl-lösung gefüllt. Das Volumen der außerhalb der Zelle befindlichen Lösung muß bekannt sein. — Nach Wägung und Einsetzen der Kathode des Cu-Coulometers wird der Strom eingeschaltet und dauernd auf 2 Ampère gehalten. Man richte alles so her, daß der Versuch am Morgen begonnen werden kann.

Nach 2 Stunden unterbricht man den Strom und bestimmt möglichst schnell die Zunahme des Kupfers im Coulometer. Je einen ccm des zuvor umgerührten Katholyten füllt man in je ein mit ca. 50 ccm Wasser gefülltes Becherglas, und nachdem man den Strom wieder eingeschaltet hat, titriert man die entnommenen Proben auf NaOH und auf Cl′ nach J. Volhard[1].

Immer nach Verlauf von 2 Stunden wiederholt man diese Untersuchungen, im ganzen etwa viermal, und stellt die gefundenen Resultate nach Art der Übersicht 14 zusammen.

Übersicht 14.

Zeitabschnitt des Versuchs	Entstanden g KOH	Cu im Coulometer	Mittl. Stromausbeute in dem Zeitabschnitt	Grammäquivalente in 100 ccm c_1	Grammäquivalente in 100 ccm c_2	$A=100\left(1-\frac{n'}{1+a\frac{c_1}{c_2}}\right)$
0 bis 2 Stunden						
2 „ 4 „						
usw.						

Die entstandene Menge Alkali in Grammen berechnet sich aus der Anzahl *a* ccm $^n/_{10}$-HCl, die zur Titration eines ccm des *b* ccm betragenden Katholyten gebraucht wurden, nach $b \cdot a \cdot 0.0056$.

1.186 g Kupfer sind 2,094 g KOH äquivalent. Danach wird die Stromausbeute berechnet.

[1] F. P. Treadwell, Quantitative Analyse. 5. Aufl. (Wien 1911) 580.

Erläuterung. Wie der Versuch zeigt, sinkt mit andauernder Elektrolyse die Stromausbeute an Alkali. Diese Erscheinung ist in den Vorgängen begründet, welche sich bei dieser Art der Elektrolyse abspielen, und die sich kurz folgendermaßen beschreiben lassen.

Auch hier wird an der Anode Chlor entladen, an der Kathode Wasserstoff und KOH gebildet. Chlor und Alkali werden aber durch das Tondiaphragma daran gehindert, zueinander zu diffundieren und miteinander zu reagieren, und werden so isoliert erhalten. Man könnte infolgedessen denken, daß sich auf diese Weise das gesamte KCl in KOH und Cl_2 zerlegen ließe, und zwar mit theoretischer Stromausbeute. Das ist indessen wegen der Wanderung der Ionen nicht der Fall. — Der Strom kann ja von der einen zur anderen Elektrode nur in der Weise gelangen, daß mit ihm gleichzeitig sich Kationen zur Kathode, Anionen zur Anode bewegen. Deshalb muß auch das Diaphragma porös sein, doch im Idealfalle so, daß zwar die Diffusion hintangehalten, der Durchwanderung der Ionen dagegen ein möglichst geringer Widerstand entgegengesetzt wird. Da man von den Ionen des Wassers wegen dessen außerordentlich geringer Dissoziation absehen kann, so sind von Kationen stets nur Kaliumionen vorhanden, weil durch den Prozeß keine anderen hinzukommen. Der positive Strom wird deshalb auch ausschließlich durch diese von der Anode zur Kathode befördert. Anders verhält es sich mit den Anionen. Zu Beginn der Elektrolyse sind nur Cl-ionen vorhanden, die den negativen Strom von der Kathode zur Anode transportieren. Mit dem Stromfluß entsteht aber im Kathodenraum KOH, und dadurch treten OH-ionen auf, und zwar in immer steigender Konzentration, je länger die Elektrolyse andauert. Wenn in einer Lösung zwei verschiedene, gleichsinnig geladene Ionen vorhanden sind, so bedient sich der Strom beider, um durchzutreten, und zwar im Verhältnis ihrer Konzentrationen und Wanderungsgeschwindigkeiten. Da die OH-ionen eine weit größere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen als die Cl-ionen, so werden sie schon zum Stromtransport herangezogen, wenn ihre Konzentration noch gering ist gegenüber der der Cl-ionen, aber natürlich in immer steigendem Maße, wenn ihre Konzentration wächst. Die Folge davon ist, daß die OH-ionen, die der Strom an der Kathode bildet, durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum abwandern, wo sie mit dem Anodenchlor in Reaktion treten und zur Entstehung von Chlorsauerstoffsalzen und gasförmigem Sauerstoff Veranlassung geben, ganz wie bei der Elektrolyse ohne Diaphragma. Dadurch wird die Stromausbeute sowohl an Alkali im Kathodenraum wie an Chlor im Anoden-

raum unter den theoretischen Wert herabgedrückt, der nur erreicht werden würde, wenn die OH-ionen an dem Stromtransport verhindert werden könnten

Die in jedem Stadium der Elektrolyse herrschende Ausbeute A kann man aus den jeweils gemessenen Konzentrationen des Chlorids c_1 und Hydroxyds c_2 im Katholyten berechnen; sie beträgt

$$A = \left(1 - \frac{n'}{1 + a\frac{c_1}{c_2}}\right) 100.$$

n' ist die Überführungszahl des Hydroxyds $= 0.74$ bei 18^0

$$a = \frac{\Lambda_\infty \cdot KCl}{\Lambda_\infty \cdot KOH} = 0{\cdot}554 \text{ bei } 18^0$$

Aus den durch Titration gefundenen und in der Übersicht 14 verzeichneten Werten von c_1 und c_2 sind nach dieser Gleichung die Ausbeuten zu berechnen und in die Übersicht einzutragen. Zutreffende Werte erhält man natürlich nur, wenn die Temperatur des Elektrolyten 18^0 C betrug, anderenfalls etwas zu niedrige. Die so errechneten Ausbeutewerte bleiben hinter den experimentell gefundenen mittleren zurück, da sie sich auf das Ende des Zeitabschnitts beziehen, zu dessen Beginn die Ausbeute ja höher ist.

Die Stromausbeute sinkt, wie uns Versuch und Rechnung lehrt, auf für die Ökonomie des Verfahrens unzulässige Werte herab, wenn c_1/c_2 noch sehr groß ist. Von einer Erzeugung chloridfreier Ätzlaugen kann deshalb bei dem Diaphragmenverfahren keine Rede sein. Vielmehr muß die Elektrolyse unterbrochen werden, wenn der Katholyt neben viel Chlorid verhältnismäßig wenig Hydroxyd enthält. Ersteres muß durch Eindampfen wiedergewonnen und damit gleichzeitig eine konzentrierte Lauge resp. festes Hydroxyd erzeugt werden.

β Das Glockenverfahren. (F. **14** B, 3 d.)

Schaltung und elektrische Apparate wie beim Diaphragmenverfahren Versuch 40 (S. 148). Nur wird hier ein Ampèremeter 0 bis 1 Ampère benutzt; ferner tritt an Stelle der dort benutzten Diaphragmenzelle eine solche wie sie in Fig. 52 gezeichnet ist.

g (eine Glocke) ist der oben abgesprengte Teil einer mit 3 Tuben versehenen Woulffschen Flasche (Durchmesser 9 cm. Höhe, von der Absprengstelle bis zum oberen Ende des Tubus gerechnet, etwa 9 cm). Durch den mittleren Tubus *1* ist die Zuleitung der Acheson-Graphitanode a gesteckt. Letztere wird in folgender Weise gefertigt: Man schneide aus einer Platte von 0,5 cm Dicke durch Sägen und Schleifen eine kreisrunde Scheibe von etwas geringerem Durchmesser (7,5 cm)

als der der Glocke und bohre in die Mitte auf der Drehbank ein Gewinde. Dahinein schraubt man einen mit passender Schraubenwindung ver-

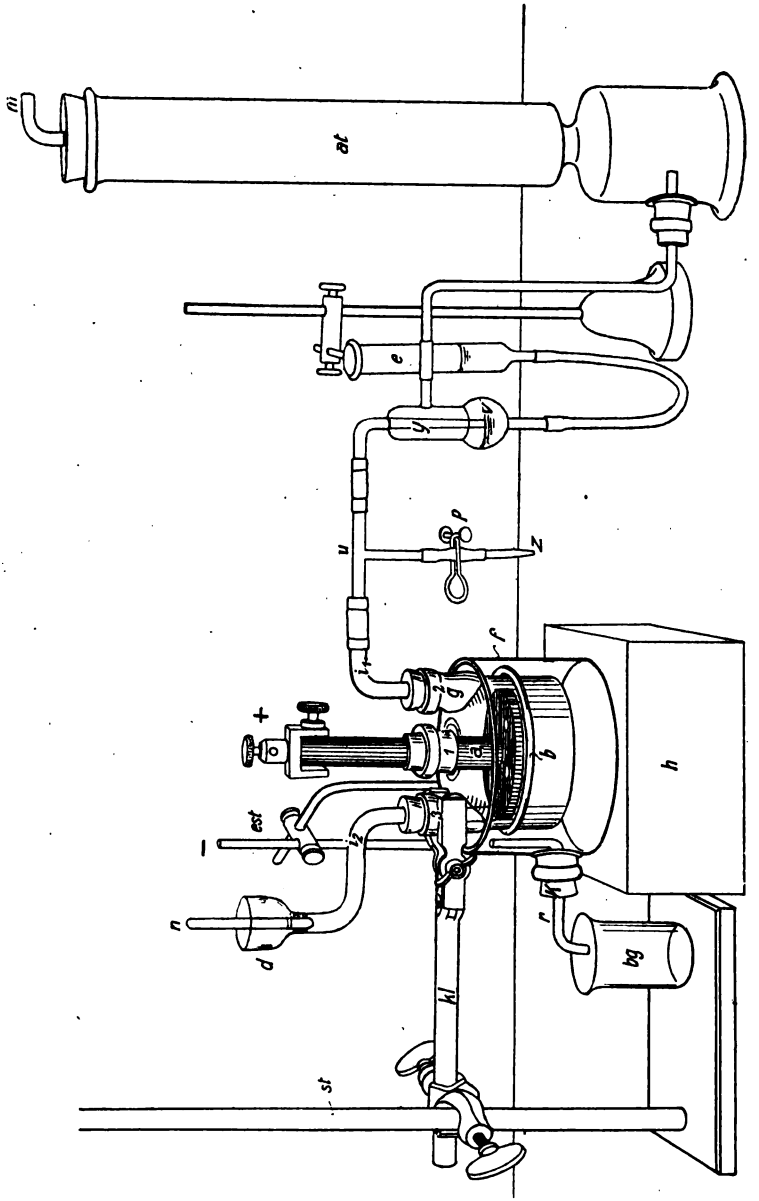


Fig. 52

sehenen Graphitstab, der so dick (1,2 cm) ist, daß er noch bequem durch den mittleren Tubus geführt werden kann. Um die mittlere Bohrung herum bekommt die Scheibe noch eine größere Anzahl Löcher von

0,5 cm Durchmesser. An einer Stelle, welche unter das Zutropfrohr i_3 zu liegen kommt, bleibt sie massiv, weil anderenfalls die einfließende Lösung zu weit nach unten gelangt. Die Befestigung des Zuleitungsstabes in dem Tubus erfolgt durch einen Gummistopfen oder durch ein Stück übergeschobenen Gummischlauches. Das herausragende Ende wird über ein kurzes Stück galvanisch verkupfert, um für die Anschlußklemme einen guten Kontakt zu haben. Auch ist es empfehlenswert, den Kohlenstab durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin zu dichten, da anderenfalls leicht durch die Poren der Kohle Chlor nach außen gelangt. Die Kohleplatte wird ungefähr $^2/_3$ der Glockenhöhe (ohne Tubus gerechnet) vom unteren Rande der Glocke entfernt angebracht (in der Fig. 52 ist die Kohle etwas zu tief gezeichnet).

In den beiden seitlichen Tuben *2* und *3* befindet sich je ein mit einer Bohrung versehener Gummistopfen. Durch den einen steckt man das knieförmig gebogene Glasrohr i_1 so weit, daß es mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, durch den anderen das außen mit dem Becher *d* versehene Rohr i_2 so weit, daß es bis fast zur Kohle herabreicht; hier ist es zu einer $^1/_2$ cm langen Spitze ausgezogen und rechtwinklig umgebogen. Mittels des mit einem Schlauchstück überzogenen Glasstabes *n* oder mit einem Gummistopfen kann der Becher verschlossen werden. Die abgesprengte Flasche wird nun nach Art einer Glocke vermittels einer am Stativ *st* befestigten Klemme *kl*, die an dem Kohlestab oder einem Tubus angreift, in eine hochwandige (Höhe 8,5 cm) Schale *f* aus starkem Glase eingehängt. Am besten benutzt man den unteren abgesprengten Teil einer Flasche mit Bodentubus, in dem ein Stopfen *k* mit Überlaufrohr *r* steckt. Man nimmt dann einen starken Eisendraht (3 mm dick) und biegt ihn zu einer Kreisschleife von solchem Durchmesser (10 cm), daß die Glocke eben noch durchgeschoben werden kann, legt die Schleife auf eine ebene Fläche und biegt das verbleibende Stück senkrecht nach oben. Diese Schleife *b* wird nun so zwischen Glocke und Schale gehängt, daß sie außerhalb um die Glocke etwa in gleicher Höhe wie die Kohle zu liegen kommt. Das senkrechte Ende muß außerhalb der Schale so weit (13 cm) herausragen, daß es bequem an einem Elektrolysierstativ *est*, das zur Stromzuleitung dient, befestigt werden kann.

Versuch 42.

In die Schale wird so viel einer bei 15° gesättigten Lösung von NaCl (ca. 600 ccm) gefüllt, daß deren Niveau in der Glocke sich

ein wenig oberhalb der Kohlenscheibe befindet. Das hierfür benötigte Volumen notiert man. Das Überlaufrohr *r* wird durch geeignete Drehung um die Stopfenbohrung als Achse so gestellt, daß nichts auslaufen kann. Es muß, was in der Fig. 52 nicht der Fall ist, innen rechtwinklig nach der Glocke zu umgebogen und hier am Ausgang durch Schleifen oder Ausziehen dünnwandig gemacht sein. Das in der Glocke befindliche Ende von i_2 muß in die Flüssigkeit eintauchen. Das Gefäß *e* stellt man so tief, daß das Wasser in *v* das Rohr *y* nicht verschließt.

Man verschließt den Becher *d* und schaltet nach Wägen und Einsetzen der Kupfercoulometerkathode den Strom ein und hält ihn konstant auf 1 Ampère.

An der Kohlenanode entweicht Chlor und findet seinen Weg durch *u* und *y* nach dem Absorptionsturm *at*[1], der oberhalb der Einschnürung mit Koksstücken und gelöschtem Kalk gefüllt ist (S. 149), an der Eisenkathode bildet sich Alkali und Wasserstoff, welch letzterer außerhalb der Glocke in die Luft entweicht. Die durch denselben bewirkte Rührung erstreckt sich also nicht auf das Innere der Glocke.

In gewissen Zeiträumen entnimmt man außen in der Höhe des Eisendrahtes 1 ccm und titriert mit $^n/_{10}$-HCl den Gehalt an Alkali. Ist dessen Konzentration auf 2 *n* angestiegen, so unterbricht man den Strom und wägt die Coulometerkathode zurück. Es werden dazu etwa 20 bis 24 Stunden benötigt. Man richte also den Beginn des Versuches so ein, daß man über einige Stunden vor seiner Beendigung Analysen ausführen kann.

Nun öffnet man den Becher *d* und saugt vermittels einer Wasserstrahlpumpe von *m* aus einen langsamen Strom von Luft durch die Glocke, um das Chlor zu entfernen, zieht, wenn dies geschehen, den Holzklotz *h* unter dem Gefäß *f* fort, geht mit diesem nach unten und bringt seinen Inhalt in einen Literkolben, den man mit Wasser bis zur Marke auffüllt. Der Lösung wird ein aliquoter Teil entnommen, mit HCl titriert und so die Gesamtmenge des gebildeten Alkalis bestimmt. Aus dieser und dem niedergeschlagenen Kupfer berechnet man die Stromausbeute (1,186 g Cu entsprechen nach der Theorie 1,494 g NaOH).

Einige Zeit nach Beginn des Versuches wird sich in einiger Entfernung unter der Anode eine scharfe horizontale Grenzschicht aus-

[1] Dieser hat hier eine andere Gestalt wie in Fig. 50; er besteht aus einem Glasturm, in den das Gas unten eintritt. Die Füllung erfolgt wieder mit Koks und gelöschtem Kalk. Natürlich kann man auch das in Fig. 48 gezeichnete Absorptionsgefäß benutzen.

bilden, die sich allmählich nach der Anode hin verschiebt (s. Erläuterung Seite 159). Man unterlasse nicht, darauf zu achten.

Durch unseren Versuch haben wir festgestellt, daß sich mit dem Apparat eine 2 n-Natronlauge mit a % Stromausbeute herstellen läßt. Würden wir ihn in derselben Weise wesentlich länger fortgesetzt haben, so würde die Ausbeute geringer ausgefallen sein, weil dann die oben erwähnte Grenzschicht die Anode erreicht haben würde, was, wie in der Erläuterung auseinandergesetzt wird, zu Verlusten an Alkali führt.

Diesem Andringen der Grenzschicht wollen wir bei dem folgenden Versuch dadurch begegnen, daß wir durch den Becher frische NaCl-lösung einfließen und aus dem Überlaufrohr eine entsprechende Menge gebildeter Natronlauge ausfließen lassen. Die Geschwindigkeit des Vordringens der Grenzschicht hängt von der Konzentration der Natronlauge außerhalb der Glocke ab. Wenn wir die Elektrolyse ohne Zufluß so lange haben andauern lassen, bis diese 2-n ist, so ist zu erwarten, daß die Grenzschicht ihre Lage, welche sie in diesem Moment besitzt, bei Zufluß beibehalten wird, wenn dieser so reguliert wird, daß er durch das Überlaufrohr immer eine 2-n-NaOH-lösung verdrängt. Das wird nun zutreffen, wenn wir das in einer bestimmten Zeit zufließende Volumen so bemessen, daß das Alkali, welches der Strom in dieser Zeit zu bilden vermag, diesem Volumen zugesetzt, eine 2-n-Alkalilösung erzeugt. — Gesetzt den Fall, wir arbeiten mit einer Stromstärke von i Ampère, so vermag dieser theoretisch in 1 Stunde i 1,494 g NaOH zu bilden; bei a % Stromausbeute $\frac{i \,.\, 1{,}494 a}{100}$ g. Um mit dieser Menge eine 2-n-Lösung herzustellen, brauchen wir ein Flüssigkeitsvolumen von

$$\frac{1000 \,.\, i \,.\, 1{,}494 \,.\, a}{80 \,.\, 100} = \frac{.\, i \,.\, 1{,}494\, a}{8} \; ccm$$

Führt man also zunächst ohne Zufluß, wie beim voraufgehenden Versuch, die Elektrolyse so lange durch, bis eine 2-n-Lauge entstanden ist und läßt von diesem Moment ab stündlich jene Menge frischer Salzlösung dauernd zufließen, so ist zu erwarten, daß durch r auch dauernd eine 2-n-Lauge abfließt, und daß diese dauernd mit einer Stromausbeute von a % erhalten wird. Inwieweit dieses zutrifft, soll der folgende Versuch zeigen.

Versuch 43.

Man braucht zunächst ein etwa 500 ccm fassendes Vorratsgefäß für die Chlornatriumlösung, aus dem man diese mit erwünschter Ge-

schwindigkeit ausfließen lassen kann. Diesem Zweck dient eine Tropfvorrichtung, wie sie in Fig. 55 gezeichnet und auf Seite 174 beschrieben ist. Sie wird durch Probieren so gestellt, daß in einer Stunde $\frac{i.1{,}494\,a}{8}$ ccm ausfließen. Ist dies erreicht, so zählt man die Zahl der Tropfen, die in einer bestimmten Zeit unter diesen Umständen fallen, damit man später während des Versuches kontrollieren kann, ob der Apparat dauernd richtig funktioniert.

Der Elektrolysierapparat wird genau, wie bei Versuch 42, zusammengestellt, der Becher *d* geschlossen und mit 1 Ampère ohne Einschalten des Kupfercoulometers so lange elektrolysiert, bis die Natronlauge zweifach normal geworden ist, was man durch zeitweilige Titration feststellt. In der Zeit, die bis dahin verstreicht, führt man in bestimmten Zeitabschnitten, besonders aber gegen Schluß, in der bei Versuch 40 (S. 150) beschriebenen Weise Gasanalysen aus. Während der Gasentnahme bei *z* hebt man *e* so hoch, daß das Wasser in *v* das Rohr *y* eben verschließt. — Ist Zweifach-Normalität erreicht, so schaltet man das Kupfercoulometer mit der gewogenen Kathode ein, reguliert den Strom auf 1 Ampère, dreht das Überlaufrohr *r* so, daß eben der Katholyt ausfließen kann, öffnet den Becher *d* und stellt über ihm die in Tätigkeit befindliche Tropfvorrichtung auf. Das Becherglas *bg* fängt die abfließende Lauge auf. Man wechselt es ab und zu durch einen kleinen Meßzylinder aus, um einmal die Ausfluß- und damit auch die Zuflußgeschwindigkeit zu kontrollieren und weiter um sich durch Titration von der jeweiligen Normalität der Lauge zu unterrichten. Auch während dieser Zuflußperiode unterläßt man es nicht, zu geeigneten Zeiten, besonders nach Ingangsetzen des Zuflusses, Proben des Anodengases zu entnehmen und zu analysieren.

Nach einer passenden Zeit, etwa 24 Stunden unterbricht man den Zufluß und den Strom. Die einzelnen Portionen der abgelaufenen Lauge hat man in einen Literkolben gegossen, den man nach Bestimmung der Durchschnittsnormalität mit Wasser zur Marke auffüllt. Die Titration eines aliquoten Teils ergibt die Gesamtmenge der während der Durchflußperiode gebildeten NaOH, die zurückgewogene Coulometerkathode die dazu benötigte Strommenge und beide Daten die Stromausbeute.

Erläuterung. Das an der Eisenkathode entstehende Hydroxyd wird außerhalb der Glocke durch den aufsteigenden Wasserstoff mit der Chloridlösung gemischt. Die dabei auftretenden OH-ionen beteiligen sich mit steigender Konzentration in steigendem Maße neben

den Cl-ionen an dem Stromtransport und dringen dabei nach der Anode vor. Sie würden auf diese Weise schließlich bis an diese herankommen und dann ähnliche Erscheinungen zeitigen wie bei der diaphragmenlosen Elektrolyse, wenn sie nicht durch Zufluß frischer NaCl-lösungen aus der Vorratsflasche beständig zurückgeschoben würden. Reguliert man die Zuflußgeschwindigkeit so, daß sie gleich der Geschwindigkeit ist, mit der die OH-ionen heranwandern, so kann man den Querschnitt, bis zu dem die letzteren eben gelangt sind, an einer bestimmten Stelle halten. Dieser Querschnitt stellt eine Zone dar, in welcher die Lösung gerade neutral ist, während sie unterhalb alkalisch, oberhalb sauer reagiert. Hier werden die von der sauren Anodenlösung aufgenommenen Aschebestandteile der Kohle vom Alkali niedergeschlagen und damit wird die Grenzzone meist leicht sichtbar gemacht.

Damit diese Schicht durch die aufsteigenden Wasserstoffbläschen der Beobachtung nicht entzogen wird, haben wir die Eisenkathode in Höhe der Kohlenelektrode postiert. Kommt es darauf an, das Verfahren ökonomisch zu gestalten, so wird man natürlich den Eisenring möglichst bis nahe an den unteren Rand der Glocke herunterschieben, weil damit der Widerstand und die benötigte Spannung kleiner wird.

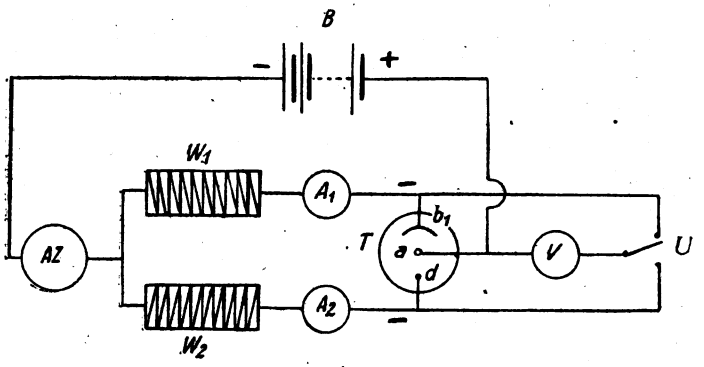
Das an der Anode entstehende Chlor, welches sich teilweise in der Chloridlösung löst und die kleinen Mengen bei der anodischen Inanspruchnahme der Kohle entstehender Salzsäure diffundieren in der Glocke gegen die ankommenden OH-ionen und treten mit denselben in Reaktion unter Bildung von Chlorsauerstoffsalzen und NaCl. Dadurch geht ein Teil des gebildeten Alkalis verloren, so daß auch bei diesem Prozeß die Ausbeute an Alkali und Chlor mehr oder weniger weit hinter der theoretischen zurückbleibt. Wir arbeiten hier mit konzentrierter Chloridlösung, weil in dieser die Löslichkeit des Chlors geringer ist als in verdünnter, mit Natriumchlorid, weil dieses bei Abkühlung nicht so leicht auskristallisiert, wie das Kaliumsalz.

Wie bei dem Diaphragmenverfahren, so können auch bei dem Glockenverfahren nur chloridhaltige Laugen erzeugt werden, weil das Andringen der OH-ionen an die Anode bereits in einem Stadium erfolgt, in dem das Verhältnis $Cl' : OH'$ noch ein beträchtliches ist. Der Vergleich der Versuche 40 und 42 zeigt indessen, daß mit der Glocke höher konzentrierte Laugen mit besserer Stromausbeute erzielt werden können.

γ. Das Quecksilberverfahren. (F. 14 B, 3 e.)

Versuch 44.

Schaltungsskizze 22.



B Stromquelle 12—14 Volt
A_1 u. A_2 2 Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
W_1 u. W_2 Schieberwiderstände (S. 31)
V Voltmeter 2 bis 10 Volt
U Umschalter (S. 12)
AZ Kupfercoulometer oder Zähler (S. 21 u. 25)
T Elektrolytischer Trog Fig. 51.

Eine 2,5 cm dicke Holzscheibe *m*, Fig. 53, mit einem Durchmesser von etwa 20 cm steckt leicht beweglich mit einem zentralen Messingzapfen *c* (4,5 cm lang, 1,8 cm Durchmesser) in einem Messinglager, das in einen schweren Holzklotz *n* (7,5 cm dick, 20 cm Durchmesser) eingelassen ist. In der peripherischen Schmalseite der Scheibe befindet sich eine Kerbe zur Auflage einer Antriebschnur.

Auf der Scheibe steht konzentrisch das dickwandige Glasgefäß *g*, eine Kristallisierschale (8,5 cm hoch, 14,0 cm Durchmesser). Dieselbe ist 1,3 cm hoch mit Quecksilber bedeckt, *Hg* (etwa 2700 g), und durch einige in die Holzscheibe geschraubte Stifte *x* und dazwischengeschobene Korkscheibchen in ihrer Stellung fixiert. *f* ist ein unten offener, oben mit einem Gummistopfen *k* verschlossener Glaszylinder (12 cm hoch, 5 cm Durchmesser). Durch *k* ist gasdicht ein Füllrohr *v*, ein Gasableitungsrohr i_1 und die Zuleitung zur Kohlenanode *a* geführt. Letztere besteht aus einer Kreisscheibe von Acheson-Graphit (4 cm Durchmesser, 2 cm dick), unten etwas gewölbt. Der Zuleitungsstab aus Graphit (1,5 cm Durchmesser) ist vermittels Gewinde eingeschraubt. i_1 ist direkt mit einem Chlorabsorptionsgefäß (*at* in Fig. 52, S. 155) verbunden.

An dem über dem Stopfen *k* herausragenden Kohlenstabende wird der Zylinder *f* mittels Klemme *kl* und Stativ derart in das Gefäß *g* eingehängt, daß sein unterer Rand möglichst nahe, 1 bis 2 mm, dem Boden desselben kommt, ihn aber nicht berührt. Der Zylinder hängt also völlig unabhängig von der Drehscheibe *m*, und zwar exzentrisch zu ihr. Der untere Rand der Kohle soll 1 bis 2 cm vom Quecksilber abstehen. Um den Zylinder *f* herum ist ein niedriger Zylinder *b* aus Eisendrahtnetz gelegt (4 cm hoch, 13 cm Durchmesser), der unten etwas

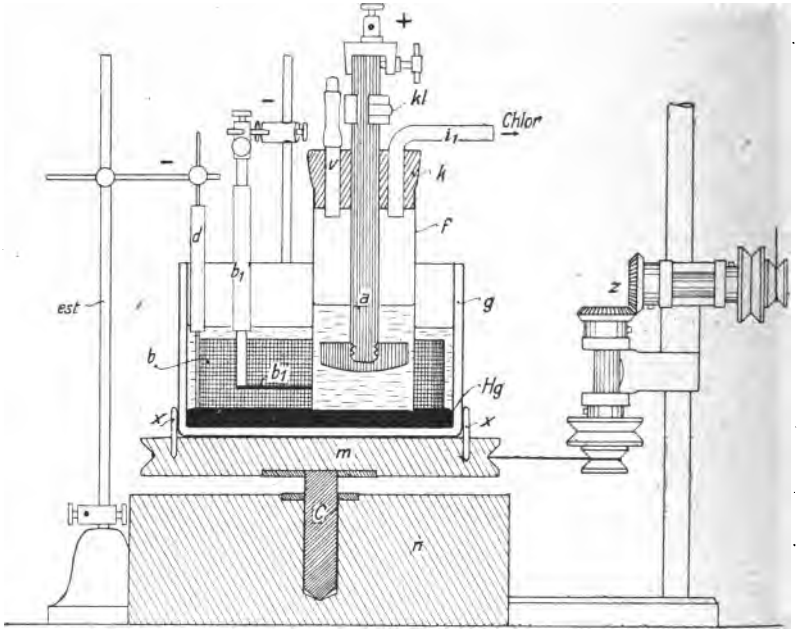


Fig. 53

in das Quecksilber taucht. Er wird vermittels des Stativs *est* durch einen in ein Glasrohr einzementierten starken Eisendraht *d* gehalten. Damit die Scheibe *m* mit dem Gefäß *g* sich unbehindert drehen kann, darf der Eisendrahtnetzzylinder nicht auf dem Boden von *g* aufstoßen.

In den Zylinder *f* werden 120 ccm gesättigte Chlornatriumlösung gefüllt und das Füllrohr *v* geschlossen. Den Raum außerhalb beschickt man mit 500 ccm destilliertem Wasser. Der Drahtnetzzylinder *b* soll in dem Wasser allseitig untertauchen, da anderenfalls viel Eisenhydroxyd gebildet wird. Die Elektrode b_1, ein sichelförmiges Eisenblech mit einem in ein Glasrohr einzementierten eisernen Zuleitungsstreifen, wird zunächst fortgelassen.

Nachdem die Scheibe *m* durch einen Motor in langsame Drehung versetzt ist, wird die gewogene Coulometerkathode eingesetzt (oder der Zählerstand abgelesen) und der Strom A_2 *(Schaltungsskizze 22* S. 161) auf 2 Ampère A_2 einreguliert und dauernd auf dieser Stärke gehalten. Es herrscht dann am Quecksilber eine D_k = ca. 0.1 Ampère/qcm. Der positive Strom wird durch die Kohle, der negative durch das Drahtnetz eingeführt. Der Zweigstrom $W_1 A_1$ (*Schaltungsskizze*) ist also unterbrochen. Die Übertragung der Bewegung des Motors auf die Scheibe erfolgt durch das Zahnradgetriebe *z*, welches in Fig. 53 der Raumersparnis halber zu nahe an den Apparat gezeichnet ist.

Man richte alles so her, daß man den Versuch 5 bis 6 Stunden verfolgen kann. Nach Verlauf je einer Stunde entnimmt man der Außenlösung 1 ccm und titriert mit $^n/_{10}$-HCl.

Unter Berücksichtigung der Stromstärke, der Zeit und des Volumens der Außenlösung berechnet man die Stromausbeuten an Alkali in den Zeitabschnitten zwischen zwei Probenahmen und stellt die Resultate nach Art der Übersicht 15 zusammen.

Übersicht 15.

Probenahme Stunden nach Beginn	1 ccm Außenlösung braucht ccm $n/_{10}$-HCl	Gebildet NaOH		Stromausbeuten % in den Zeitabschnitten
		in der Zeit	g	
1		0. bis 1. Stunde		
2		1. „ 2. „		
usw.		usw.		

Nach 5 oder 6 Stunden unterbricht man den Strom, titriert 1 ccm, wägt die Coulometerkathode und bestimmt die mittlere Ausbeute während des ganzen Versuchs. Die Drehung der Scheibe läßt man noch so lange wie angängig andauern, unterbricht auch diese und läßt über Nacht stehen. Am anderen Tage titriert man wieder 1 ccm der Außenlösung, berechnet daraus die Gesamtmenge des gebildeten Alkalis und unter Beziehung auf das Gewicht der Coulometerkathode nochmals die Stromausbeute. Man wird nach der Ruhepause eine höhere finden.

Erläuterung. Bei der benutzten Versuchsanordnung entweicht an der Kohlenanode Chlor, während sich an dem Quecksilber innerhalb des Zylinders metallisches Natrium abscheidet, das zu Natriumamalgam gelöst wird. Durch die Bewegung der Scheibe gelangt letzteres in das

Außenabteil. Das Natrium des Amalgams zersetzt sich mit Wasser oder NaCl-lösung nur sehr langsam nach

$$1)\ 2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaOH + H_2,$$

schneller dagegen, wenn man ein Stück Eisen teils in das Amalgam, teils in das Wasser taucht. Nehmen wir an, die Zersetzung bleibt bei Abwesenheit von Eisen vollständig aus, so wird nur außerhalb des Zylinders, wo ja der Eisendrahtnetzzylinder steht, Natronlauge gebildet, innerhalb desselben treten keine OH' auf. Wenn nun noch dazu außerhalb diese Zersetzung durch das Eisen mit unendlich großer Geschwindigkeit erfolgte, müßte man hier die theoretisch mögliche Menge NaOH, also eine Stromausbeute von 100%, finden. Das trifft aber nicht zu. Denn die Zersetzung des Amalgams erfolgt außen nicht unendlich schnell, so daß ein unter Umständen beträchtlicher Teil des durch den Strom abgeschiedenen Natriums im Quecksilber gelöst bleibt, auf welchen dann das in der Zylinderflüssigkeit gelöste Chlor nach: $Cl_2 + 2\,Na = 2\,NaCl$ wirkt. Die Ausbeute kann auch dadurch eine Verminderung erfahren, daß das Chlor an der Quecksilberkathode nach: $Cl_2 - 2\,F = 2\,Cl'$ reduziert und dafür weniger Na abgeschieden wird, ein Verlust, den man dadurch verkleinern kann, daß man während der Elektrolyse Luft durch die NaCl-lösung im Zylinder *f* leitet. Schließlich bleibt die Einwirkung des Amalgams auf den Elektrolyten im Zylinder nach Gleichung 1) unter Bildung von NaOH auch bei Abwesenheit von Eisen nicht ganz aus, besonders wenn die Konzentration des Natriums größere Beträge erreicht.

Wird die Elektrolyse unterbrochen, so schreitet die Zersetzung des Amalgams außerhalb des Zylinders trotzdem fort und man wird infolgedessen nach gewisser Zeit einen höheren Gehalt an Alkali finden, als kurz nach der Unterbrechung der Elektrolyse.

Man kann nun die Abgabe des Natriums aus dem Amalgam in dem Außenraum beschleunigen, wenn man den negativen Strom nicht dem Quecksilber, sondern einer Eisenelektrode zuführt, welche außerhalb des Zylinders in die Flüssigkeit, nicht aber in das Quecksilber taucht. Dann dient letzteres als Mittelleiter, d. h. in dem Zylinder ist es gegen die Kohle Kathode und nimmt hier Natrium auf, außerhalb ist es gegen das Eisen Anode und gibt das Natrium als Na-ion ab, während an der Eisenelektrode Wasserstoff entwickelt wird und dafür OH' zurückbleibt. Da nun aber nicht der gesamte Strom zur Abscheidung von Natrium im Quecksilber ausgenutzt wird, sondern, wie erwähnt, z. T. zur Reduktion von Chlor dient, so würde das Natrium des Amalgams auch nicht genügen, um außerhalb

den gesamten Strom als Na-ion in die Lösung zu befördern, und es würde der Rest als Hg-ion eintreten, d. h. es würde Quecksilber oxydiert werden. Deshalb verfährt man so, daß man einen Teil des negativen Stroms direkt in das Quecksilber, einen Teil durch die Sicheleisenelektrode b_1, wie in der Schaltungsskizze, einführt. Dies soll bei dem folgenden Versuch geschehen.

Versuch 45.

Die ganze Apparatur wird genau wie bei dem Versuch 43 hergerichtet und neu gefüllt, nur wird jetzt noch die sichelförmige Eisenelektrode b_1 in das außen befindliche Wasser eingetaucht, das Quecksilber nicht berührend. Nachdem man die Scheibe in Bewegung gebracht hat, schaltet man den Strom ein und bringt ihn auf die Stärke von 2 Ampère. Eine Stunde lang läßt man den gesamten Strom nur durch d eintreten und titriert nach Verlauf derselben das gebildete Alkali. Nunmehr teilt man den in Summa auf 2 Ampère zu haltenden Strom so, daß 10% durch b_1, 90 % durch d eingeführt werden und titriert wieder nach 2 Stunden. Danach steigert man den Zweigstrom auf 25 % und nach wieder 2 Stunden auf 50%, jedesmal vor einer Steigerung titrierend. Die Resultate stellt man nach Art der Übersicht 16 zusammen, indem man die in den einzelnen Zeitabschnitten geflossenen Strommengen aus Stromstärke und Zeit, oder wenn man Ampèrestundenzähler anwandte, aus deren Angaben ermittelt.

Übersicht 16.

Probenahme Stunden nach Beginn	1 ccm Lösung braucht ccm $^n/_{10}$-HCl	Gebildet NaOH						% Strom durch b_1
		Zeitabschnitt	g	Stromausbeute	Zeitabschnitt	g	Stromausbeute	
1		0. bis 1. Std.			0. bis 1. Std.			0
		1. „ 3. „			0. „ 3. „			10
		usw.			usw.			usw.

Man wird finden, daß mit Einschaltung und Steigerung des Zweigstromes die Ausbeute wächst, wie es nach den oben gepflogenen Betrachtungen zu erwarten war. Mehr als 90 % darf man durch b_1 nicht schicken, da sonst leicht Quecksilber oxydiert wird.

Es kann, wenn man die Steigerung des Zweigstromes in kleineren Sprüngen und kürzeren Intervallen vornimmt, vorkommen, daß die Ausbeute in einem Zeitabschnitt von einer Steigerung zur nächsten 100 % übersteigt, wenn dieselbe in einem voraufgehenden Zeitabschnitt sehr klein war, weil ja in diesem Falle im Quecksilber ein Überschuß an Natrium vorhanden ist.

Beabsichtigt man nicht, den Versuch zu einem Dauerversuch zu gestalten, wobei man natürlich das Chlorid im Zylinder von Zeit zu Zeit ergänzen müßte, so unterbricht man ihn nach 7 Stunden, wägt die Coulometerkathode und bestimmt die Gesamtausbeute. Der Apparat bleibt wiederum bis zum nächsten Tag zusammengesetzt, wo man nochmals 1 ccm titriert, um sich zu überzeugen, daß beim Stehen diesmal nur ein unerheblicherer Zuwachs an Alkali stattgefunden hat als bei Versuch 44. Man versäume nicht, auf die Angaben des Voltmeters *(Schaltungsskizze 22* S. 161) zu achten, welches mit der einen Klemme ständig mit der Kohlenanode in Verbindung steht, während die andere vermittels des Umschalters *U* an b^1 oder an *d* angeschaltet werden kann.

Das Quecksilberverfahren hat gegenüber dem Diaphragmen- und Glockenverfahren den Vorteil, daß man eine chloridfreie Natronlauge herstellen kann.

2. *Aufgabe. Kaliumperchlorat aus Kaliumchlorat.*

(F. **15**, 2 d.)

Schaltungsskizze 21 (S. 148).

B Stromquelle. Instituts-batterie 12 bis 14 Volt
A Ampèremeter 1-5 Ampère
V Voltmeter 2 bis 10 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
CuC Kupfercoulometer oder Ampèrestundenzähler (S. 21 bzw. 25)
T Elektrolytischer Trog Fig. 54.

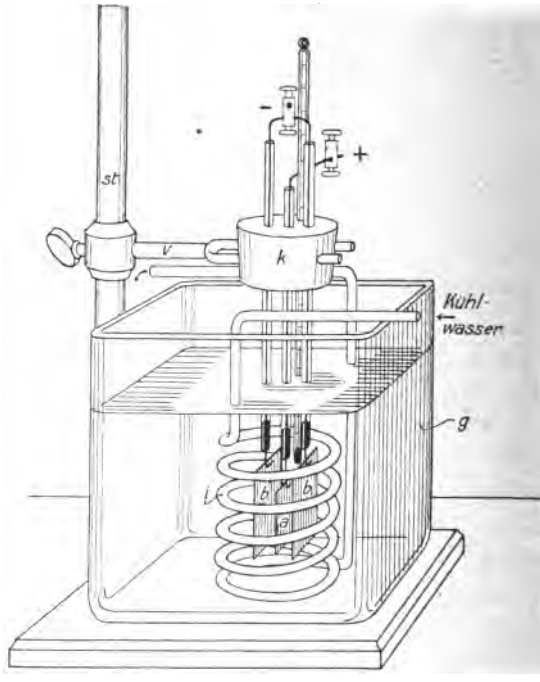


Fig. 54

In der Mitte eines Akkumulatorenglases *g* (15 cm hoch, 10 cm breit, 15 cm lang) oder eines zylindrischen Becherglases, von etwa 2 Liter Inhalt, wird eine aus 0,7 cm weitem Glasrohr gefertigte Spirale *i* mit einem inneren Durchmesser von ca. 6 cm gestellt. Die senkrecht zur Spiralachse umgebogenen Enden müssen ein gutes Stück, etwa 5 cm über die Wände des Elektrolysiergefäßes her-

ausragen, damit die Gummischläuche, welche zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers dienen, nicht von dem elektrolytisch entwickelten ozonhaltigen Sauerstoff getroffen und zerfressen werden. In der Kühlspirale hängen die Elektroden, die Anode *a* aus glattem, iridiumfreiem Platinblech (3 cm breit, 4,5 cm lang) mit angeschweißtem Platindraht, in ein Glasrohr eingeschmolzen, zwischen 2 gleich hergerichteten Kathoden *b b*, die zweckmäßig — um die Stromwärme zu verringern — etwas größer gewählt werden (6 cm lang, 3,7 cm breit).

Die Einschmelzröhren der Elektroden werden nebst einem Thermometer durch einen größeren Korkstopfen *k* gesteckt, so daß die Bleche in einer Entfernung von $1^1/_2$ cm einander planparallel gegenüberstehen. Der Stopfen mitsamt den Elektroden wird dadurch in der gewünschten Lage gehalten, daß zwei Glasstäbe durch 2 senkrecht zu den Zuführungen in den Kork gebohrte Löcher geschoben und auf den Rand des Elektrolysiergefäßes gelegt werden. In der Zeichnung wird der Kork durch eine sog. Filtriergabel *v* gehalten, welche am Stativ *st* befestigt ist.

Elektrolyt: 1300 ccm einer bei der Temperatur des Kühlwassers gesättigten Lösung von $KClO_3$ (enthaltend etwa 62 g pro Liter).

Versuch 46.

Der Strom wird ohne Coulometerkathode (oder ohne Ablesen des Zählerstandes) eingeschaltet und dauernd auf 5 Ampère reguliert; zuvor wird die Kühlung mit Leitungswasser in Gang gesetzt. Es herrscht dann eine D_A von 0,19 Ampère/qcm. Die Temperatur soll möglichst 20° C nicht übersteigen. Zu Anfang bemerkt man an der Anode nichts anderes als eine schwache Sauerstoffentwicklung und starken Geruch nach Ozon. Nach geraumer Zeit aber, wenn die Lösung damit gesättigt ist, fällt ein feiner Kristallregen von $KClO_4$ auf den Boden der Zelle. Man sucht den Beginn dieser Erscheinung möglichst genau festzustellen und unterbricht in diesem Moment den Strom. Die Coulometerkathode wird jetzt gewogen und nach dem Einsetzen (resp. Ablesen des Zählers) die Elektrolyse mit derselben Stromstärke fortgesetzt. Da sich bei 20° in 100 g Wasser etwa 1,7 g $KClO_4$ lösen, und da unser Elektrolyt 1300 ccm beträgt, so wird die Sättigung und der Kristallisationsbeginn eintreten, wenn sich etwa 22 g $KClO_4$ gebildet haben, wozu ca. $1^1/_2$ Stunden bei 5 Ampère nötig sind.

Nachdem der Versuch nach der Unterbrechung 4 bis 5 Stunden angedauert hat, wird er wieder unterbrochen, die Coulometerkathode

gewogen (der Zähler abgelesen) und das ausgefallene Perchlorat abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen gewogen. — Das Perchlorat entsteht nach der Bruttogleichung

$$KClO_3 + 2\,OH' + 2\,F = KClO_4 + H_2O$$

1 Mol $KClO_4$ braucht also zur Bildung $2 \times 26{,}86$ Ampèrestunden oder es entspricht 1 Ampèrestunde $= 1{,}186$ g Cu $= 2{,}57$ g $KClO_4$.

Danach ist die Stromausbeute zu berechnen.

Das so gewonnene Perchlorat enthält einige Prozente $KClO_3$. Um dessen Menge zu bestimmen, wägt man eine Probe in einem Porzellantiegel ab und dampft mehrmals mit konzentrierter HCl bis zur Gewichtskonstanz ein. $KClO_4$ bleibt hierbei unverändert, während $KClO_3$ nach

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

reagiert. Aus dem Gewichtsverlust kann man nach dieser Gleichung den Gehalt an $KClO_3$ berechnen und ev. für die Ausbeutebestimmung an wirklich gebildetem $KClO_4$ in Rechnung ziehen.

Im Gegensatz zum Kaliumsalz läßt sich das Natriumsalz der Überchlorsäure direkt durch Elektrolyse rein darstellen. Man benutzt eine etwa 50prozentige Lösung von Natriumchlorat und eine ähnliche Versuchsanordnung aber ein weit kleineres Volumen und elektrolysiert so lange, bis eine Probe des Elektrolyten, mit Salzsäure gekocht, kein Chlor mehr entwickelt und dampft zur Trockne.

Erläuterung. Die elektrolytische Perchloratbildung erfolgt wahrscheinlich durch anodische Entladung der ClO_3'-ionen nach folgenden Gleichungen:

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\,F = HClO_4 + HClO_2 + O$$
$$HClO_2 + O = HClO_3.$$

Diese Vorgänge bedürfen zu ihrer Realisierung eines hohen Anodenpotentials, welches erfahrungsgemäß nur an glattem Platin, bei hoher Stromdichte und niedriger Temperatur erreicht wird. Hohe Temperatur und vor allen Dingen Platinierung der Anode, ferner kleine Mengen freien Alkalis drängen die Ausbeute auf ganz kleine Werte zurück. Deshalb hat man sich auch davon zu überzeugen, daß der Elektrolyt nicht aus irgendeinem Grunde alkalisch ist. Auch darf er keine solchen Stoffe enthalten, die schon in ganz geringen Mengen während der Elektrolyse eine Potentialerniedrigung bedingende Abscheidung (z. B. MnO_2 bei Gegenwart von Spuren eines Mangansalzes) auf der Anode veranlassen. Ein etwaiger Gehalt an Chlorid ist der Perchloratbildung nicht hinderlich. Eine größere Menge davon würde

nur bewirken, daß zunächst ein beträchtlicher Teil des Stromes zur Bildung von Hypochlorit und Chlorat in Anspruch genommen und der Kristallisationsbeginn hinausgeschoben würde.

Perchlorat wird durch den Strom überhaupt nicht, Chlorat nur an Eisenkathoden reduziert (S. 143 Anm.); deshalb kann hier bei Benutzung von Platin- oder Nickelkathoden von jedem Reduktionsschutz abgesehen werden.

3. Aufgabe. Überschwefelsäure.

Versuch 47. Herstellung von Ammoniumpersulfat mit Diaphragma. (F. 15, 2 b.)

Schaltungsskizze 23 (S. 179).

B Stromquelle 12—14 Volt	*W* Regulierwiderstand (S. 31)
A Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère	*CuC* Kupfercoulometer (S. 21)
V Voltmeter 2 bis 10 Volt	*T* Elektrolytischer Trog.

T die Versuchszelle ist hier ein Batterieglas, etwa 500 ccm fassend. In derselben steht eine Pukallsche Tonzelle von gleicher Höhe und einem Fassungsvermögen von 130—150 ccm. In dem zwischen Zelle und Becherglaswandung verbleibenden Raum muß bequem ein zu einem Spiralzylinder gewundenes Bleirohr Platz haben. Dasselbe dient gleichzeitig als Kathode und Kühlvorrichtung, indem man während des Versuches beständig Leitungswasser durchfließen läßt. Die beiden Enden ragen ein gutes Stück über das Becherglas heraus und werden senkrecht zu den Batterieglaswandungen umgebogen. An dem einen Ende wird zwecks Stromzuleitung ein Kupferdraht angelötet.

Als Anode dient ein Draht (aus iridiumfreiem Platin), der, soweit er in die Flüssigkeit taucht, ev. zu einer auseinandergezogenen Spirale gedreht wird. Seine Oberfläche, die vom Elektrolyten bespühlt wird, muß so groß sein, daß eine Stromdichte von ca. 5 Ampère/qcm herrscht. Die für diesen Fall benötigte Länge des Drahtes berechnet sich leicht aus seiner Dicke und dem spezifischen Gewicht des Platins. Der Platindraht muß vor dem Versuch ausgeglüht werden. Wir wählen eine Stromstärke von 2,5 Ampère. Es ist empfehlenswert, den Draht nicht zu dick, etwa 0,05 cm im Durchmesser, zu nehmen, weil dann Verarmungserscheinungen an der Anode nicht so sehr in Erscheinung treten können, indem der Draht länger und die durch den entwickelten Sauerstoff bewirkte Rührung eine tiefergehende ist. In diesem Sinne ist es auch nicht unzweckmäßig, den Draht bis auf die berechnete Länge in ein Glasrohr einzuschmelzen, weil man ihn dann bis auf den Boden in die Zelle stecken kann. Man kann in diesem Falle das Glasrohr mit

Quecksilber füllen, und wenn es genügend lang gewählt wird, bequemer befestigen, z. B. indem man es durch einen Kork steckt, der in ein die Tonzelle abdeckendes Stück Astbestschiefer eingesetzt ist. In die Tonzelle, die als Anodenraum dient, wird ein Thermometer gestellt.

Anolyt: 100 ccm einer (bei der Temperatur des Leitungswassers) gesättigten eisenfreien Ammoniumsulfatlösung. 100 g Wasser lösen bei 10^0 76,3 g $(NH_4)_2SO_4$.

Katholyt: Schwefelsäure, enthaltend 500 g H_2SO_4 in 1 Liter.

Nachdem die Kühlung in Gang gesetzt ist, wird der Strom zunächst ohne Coulometer eingeschaltet und dauernd auf 2,5 Ampère gehalten. Die Temperatur des Elektrolyten soll möglichst tief sein, jedenfalls 20^0 nicht übersteigen. An der Anode beobachtet man geringe Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch. Nach längerer Zeit (etwa 4 bis 6 Stunden) scheidet sich in der Tonzelle Ammoniumpersulfat aus. Man unterbricht dann den Strom und filtriert den Inhalt der Zelle samt den an deren Wandung haftenden Kristallen durch Glaswolle. Die von dieser zurückgehaltene Kristallmasse gibt man dann auf einen porösen Tonteller und nachdem die Mutterlauge aufgesogen ist, in einen Exsikkator. Sie dient nicht mit zur nachfolgenden Ausbeutebestimmung.

Das Filtrat sättigt man wieder mit Ammonsulfat und gibt es in die Zelle zurück. Nachdem diese wieder in das Batterieglas gestellt ist, wird die gewogene Coulometerkathode eingesetzt und unter Einschaltung des Coulometers der Strom von neuem mit 2,5 Ampère fließen gelassen. Man prüfe ab und zu mit Lackmuspapier, ob der Katholyt noch stark sauer ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß er durch neuen ersetzt werden. Wenn im Anodenraum eine reichliche Kristallisation eingetreten ist, was nach 3 bis 4 Stunden der Fall sein wird, wird der Strom unterbrochen, die Coulometerkathode gewogen und das ausgeschiedene Ammoniumpersulfat in derselben Weise isoliert und diesmal gewogen.

Nach der Bildungsgleichung

$$2\,SO_4'' + 2\,F = S_2O_8''$$

vermögen in maximo $2\,F = 63{,}6$ g Cu $= 2 \times 26{,}86$ Ampèrestunden ein Mol $(NH_4)_2\,S_2O_8 = 228$ g zu erzeugen. Danach ist die Stromausbeute zu berechnen.

Man kann nach erneuter Sättigung der Mutterlauge mit Ammoniumsulfat die Elektrolyse wieder bis zur Kristallisation fortsetzen und die Ausbeute während dieses dritten Stadiums in derselben Weise bestimmen. Die schließlich verbleibende von den Kristallen getrennte Mutterlauge verarbeitet man zweckmäßig auf Kaliumpersulfat, indem

man sie mit mäßig konzentrierter Lösung von Kaliumkarbonat vorsichtig versetzt und das hierbei fallende schwer lösliche $K_2S_2O_8$ abfiltriert. — Das gewonnene Ammoniumpersulfat enthält einige Prozente Sulfat. Um den wahren Gehalt an Persulfat zu ermitteln, löst man eine abgewogene Menge, etwa 0,5 g, in 25 ccm normaler NaOH, setzt 2 g KJ zu und erhitzt 3 Minuten zum Sieden. Nun kühlt man unter der Wasserleitung ab, säuert mit Schwefelsäure an und titriert mit Thiosulfat das ausgeschiedene Jod, welches dem nach

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O$$

frei werdenden Sauerstoff äquivalent ist.

1 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat $= 0.0114$ g $(NH_4)_2S_2O_8$.

Um den größten Teil des Ammoniumpersulfats in reiner Form zu erhalten, werden die gesammelten unreinen Produkte aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur des zum Lösen benutzten Wassers möglichst 40—50° nicht übersteigt und man nachher in Eis abkühlt. Beim Erhitzen in wässriger Lösung zersetzt sich das Persulfat unter Sauerstoffentwicklung, doch geschieht dies bei der genannten Temperatur mit so geringer Geschwindigkeit, daß man bei der Umkristallisation nicht zu ängstlich zu sein braucht.

Erläuterung. Gewöhnlich wird angenommen, daß die Persulfatbildung durch Entladung der HSO_4'-ionen nach

$$2\,HSO_4' + 2\,F = H_2S_2O_8$$

erfolgt. Man kann sich aber auch vorstellen, daß zunächst nach

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} + 2\,F = 2\,H^{\cdot} + O + H_2O$$

Sauerstoff entsteht, der nach

$$4\,NH_4^{\cdot} + 2\,SO_4'' + O + H_2O = S_2O_8'' + 2\,OH' + 4\,NH_4^{\cdot}$$

reagiert, was in Summa zu einem durch folgende Gleichung ausgedrückten Vorgang führt

$$4\,NH_4^{\cdot} + 2\,SO_4'' + 2\,F = S_2O_8'' + 4\,NH_4^{\cdot}.$$

Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß bei ausschließlichem Stattfinden dieses Anodenvorgangs und bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes durch ein Diaphragma der anfänglich neutrale Anolyt neutral bleibt. Von den 4 rechtsstehenden $NH_4^{\cdot}$ werden 2 durch S_2O_8'' gebunden, von den anderen 2 wandert ein Teil in den Kathodenraum aus, der Rest wird durch einwandernde SO_4'' gebunden. In Wirklichkeit aber findet nebenher eine Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff nach

$$4\,H^{\cdot} + 4\,OH' + 4\,F = 4\,H^{\cdot} + O_2 + 2\,H_2O$$

statt. Hierdurch und durch die nicht ausbleibende Diffusion von Schwefelsäure aus dem Kathodenraum durch das Diaphragma wird die Anodenlösung sauer. In saurer Lösung unterliegt nun die Überschwefelsäure einer hydrolytischen Zersetzung nach

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5,$$

welche zur Entstehung von Caroscher Säure führt. Letztere kann weiter nach

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd bilden. Wenn diese Reaktionen auch erst bei stärkerer Säuerung merklich werden, so ist es doch gut, den Analyten nach Entfernung des auskristallisierten Persulfates mit NH_3 zu neutralisieren, wenn die Elektrolyse nicht sofort weitergeführt wird. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß nicht zu viel Ammoniak zugesetzt werden darf, weil, wenn der Elektrolyt ammoniakalisch wird, eine Oxydation des NH_3 zu NO_3' resp. N_2 stattfindet.

Das Persulfat unterliegt an der Kathode leicht der Reduktion zu Sulfat. Da wir aber mit Diaphragma arbeiten, können nur verhältnismäßig kleine Mengen, welche durch dasselbe diffundieren, an die Kathode gelangen. Hier findet deshalb fast ausschließlich Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff nach

$$2\,H^{\cdot} + SO_4'' - 2\,F = H_2 + SO_4''$$

statt. Die Gleichung zeigt, daß dabei $H^{\cdot}$ verschwindet. Die verbleibenden SO_4'' wandern z. T. aus, der Rest wird durch einwanderndes $NH_4^{\cdot}$ gebunden. Das führt zu einer fortschreitenden Verminderung der Konzentration der H_2SO_4, aber nicht gleichen Schritt haltenden Vermehrung derjenigen des $(NH_4)_2SO_4$. Der dadurch bedingten Erhöhung des Badwiderstandes und der damit zusammenhängenden schädlichen Erwärmung geht man bei einem länger andauernden Versuch durch Erneuerung der Kathodenflüssigkeit im geeigneten Moment aus dem Wege. Tut man das nicht, so kann es überdies vorkommen, daß die Kathodenlösung alkalisch wird. Denn wenn die freie Schwefelsäure verschwunden und nur noch Ammoniumsulfat vorhanden ist, so spielt sich folgender Vorgang ab

$$2\,NH_4^{\cdot} + SO_4'' + 2\,H_2O - 2\,F = H_2 + 2\,NH_4^{\cdot} + SO_4'' + 2OH'.$$

Soweit darf man es natürlich nicht kommen lassen.

S_2O_8'' gibt langsam, — besonders wie oben erwähnt in der Wärme — unter Rückbildung von SO_4'' Sauerstoff ab. S_2O_8'' enthält also Sauerstoff von höherer freier Energie als das unter Atmosphärendruck stehende Sauerstoffgas, und kann infolgedessen auch nur durch solchen aus SO_4'' entstehen. Damit an einer Anode Sauerstoff von solch hoher

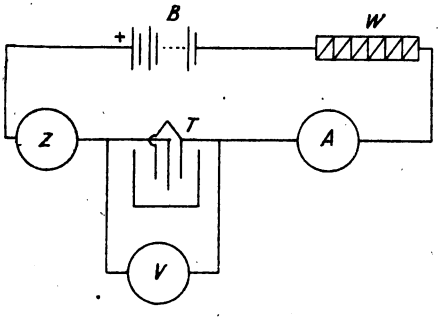
freier Energie auftritt, daß sich S_2O_8'' bildet, muß dieselbe ein sehr stark anodisches Potential aufweisen. Die Bedingungen, unter denen dieses zutrifft, sind schon beim Perchlorat (S. 168) angeführt. Hinzugefügt sei hier nur noch, daß nach dieser Richtung hin auch manche Verunreinigungen des Elektrolyten einen Einfluß ausüben. So wirkt die Gegenwart von Eisensalzen ungünstig, die von Cl' und F' günstig auf die Ausbeute an Persulfat.

Versuch 48. Herstellung von Ammoniumpersulfat ohne Diaphragma.

Vorbemerkung. Größere Mengen von Ammoniumpersulfat in kontinuierlichem Betriebe lassen sich in der bei Versuch 46 befolgten Weise nicht herstellen. Für diesen Fall arbeitet man am besten nach dem Verfahren von Müller und Friedberger ohne Diaphragma. Da hierbei dem Persulfat Gelegenheit gegeben ist, an die Kathode zu gelangen, so wird durch einen Zusatz von Kaliumchromat zum Elektrolyten dafür gesorgt, daß seine Reduktion möglichst unterbleibt (S. 143). Ferner entsteht bei der Elektrolyse neutraler Lösungen von $(NH_4)_2SO_4$ ohne Diaphragma freies Ammoniak (Erläuterung S. 175), welches beständig mit Schwefelsäure zu neutralisieren ist, da es, wie erwähnt (S. 172), sonst an der Anode zu N_2 und NO_3' oxydiert wird, und dadurch einmal ein beträchtlicher Stromanteil für die Persulfatbildung verloren geht, und weiter das kostbare Ammoniak zerstört wird.

Ausführung.

Schaltungsskizze 24.



B Stromquelle 12—14 Volt
Z Ampèrestundenzähler (S. 25)
A Ampèremeter 0 bis 10 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
T Elektrolytischer Trog.

T, der elektrolytische Trog, ist derselbe, der für die Herstellung von Perchlorat benutzt wurde (Fig. 54 S. 166). Nur dient als Anode ein Platinblech von etwa 50 qcm, als Kathoden 2 zu beiden Seiten derselben angebrachte, in ihrem äußeren Umfang der Anode entsprechende

Fensterkreuzelektroden (S. 132) aus $^1/_2$ mm dickem Platindraht. Der Elektrolyt besteht aus 2 Litern kalt gesättigter Lösung reinen Ammoniumsulfats + 20 g K_2CrO_4. In einer Ecke des Troges ist zur Verteilung der zugetropften Säure ein Glasrührer (S. 38) eingebaut.

Vor Beginn der Elektrolyse bestimmt man in einem aliquoten Teil der Lösung mit Hilfe von Ferrosulfat den für Chromat benötigten Verbrauch an Permanganat[1]. Zum Zutropfen der Schwefelsäure während des Versuches dient die Vorrichtung Fig. 55. An dem rechtwinklig gebogenen Rohr *r* eines mit Glashahn *H* versehenen Tropftrichters ist ein vertikales Glasrohr *g* angeschmolzen, das unten zu einem längeren, engen Rohr *v* ausgezogen ist. Durch dasselbe ist ein mit einer ausgezogenen längeren Spitze versehener Glasstab *S* gesteckt und durch ein Stück Gummischlauch *D* in erwünschter Höhe gehalten. Die Kugel *B* des Tropftrichters ist mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und oben mit einem Stopfen *k* verschlossen, durch den ein Glasrohr *i* gesteckt ist, um die Säure mit bestimmtem Druck ausfließen zu lassen. Der Apparat wird durch Verschiebung des Glasstabes *S* auf eine bestimmte Ausflußgeschwindigkeit einreguliert.

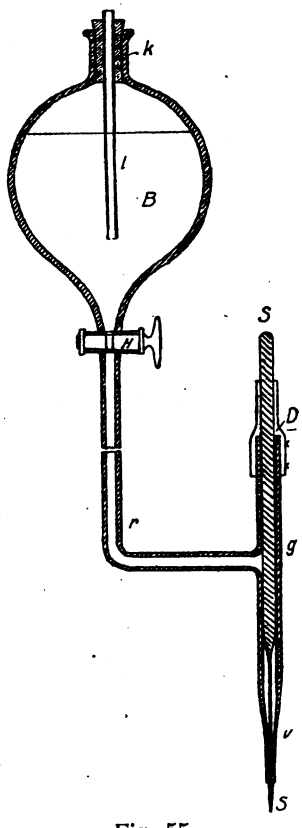


Fig. 55

Zu dem Ende nimmt man eine Stromausbeute an Persulfat von 75 % an und berechnet aus der Gleichung

$$2(NH_4)_2SO_4 \pm 2F = (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_3 + H_2$$

die Menge NH_3, die in einer Stunde bei der anzuwendenden Stromstärke von 10 Ampère entsteht bzw. wieviel konzentrierte H_2SO_4 zu dessen Neutralisation benötigt wird und ermittelt durch eine Reihe von Versuchen die Stellung von *S*, bei der eben diese Menge in einer Stunde ausfließt.

Ist dieses geschehen, so wird die Kühlung und Rührung in Gang gesetzt, der Strom eingeschaltet und dauernd auf 10 Ampère gehalten. Von Zeit zu Zeit titriert man eine Probe mit $^n/_{10}$-KOH durch Tüpfeln auf

[1] F. P. Treadwell, Quantitative Analyse 5. Aufl. (Wien 1911) 525.

Kongopapier, um sich davon zu überzeugen, daß die Tropfvorrichtung richtig funktioniert. Ist das nicht der Fall, so muß man dieselbe entsprechend nachregulieren. Einen Mangel an Säure erkennt man sofort an der Reingelbfärbung des Elektrolyten (Übergang von Bichromat in Chromat). Die Temperatur soll möglichst 20° C nicht übersteigen. Der Strom wird unterbrochen, wenn sich Kristalle von Persulfat ausgeschieden haben. Man titriert dann eine Probe des klaren Elektrolyten mit Ferrosulfat und Permanganat[1], zieht den auf das Chromat entfallenden Anteil ab und berechnet, wieviel Persulfat im ganzen in Lösung ist. Eine diesem äquivalente Menge reines Ammoniumsulfat wird nun zum Elektrolyten gesetzt und eine Stunde gerührt. Danach läßt man absitzen, hebert den größten Teil der überstehenden Lösung ab, bringt die Kristallmasse auf einen Büchnertrichter und trocknet nach dem Absaugen zwischen Fließpapier an der Luft. Mit Hilfe der Angaben des Amperestundenzählers berechnet man die Ausbeute an kristallisiertem $(NH_4)_2S_2O_8$.

Die Mutterlauge kann nun von neuem zur weiteren Elektrolyse verwendet werden, und so läßt sich die Darstellung des Ammoniumpersulfates in kontinuierlichem Betrieb durchführen.

Hier soll dies nicht geschehen. Vielmehr wollen wir das in der Mutterlauge befindliche $(NH_4)_2S_2O_8$ möglichst vollständig in das schwerer lösliche $K_2S_2O_8$ umwandeln. Zu diesem Behufe wird wieder durch Titration der Gehalt an $(NH_4)S_2O_8$ festgestellt und eine diesem äquivalente Menge reines K_2SO_4 eingerührt und das ausgeschiedene $K_2S_2O_8$ abgesaugt, getrocknet und gewogen. Unter Zugrundelegung der bei der Elektrolyse verbrauchten Strommenge ermittelt man wieder die Stromausbeute an diesem; sie gibt im Verein mit der an Ammoniumpersulfat die Gesamtausbeute an kristallisierten Persulfaten.

Erläuterung. Das Auftreten von freiem Ammoniak bei der diaphragmenlosen Elektrolyse des Ammoniumsulfates ist dadurch bedingt, daß an der Kathode sich folgende Vorgänge abspielen

$$2\,NH_4^{\cdot} - 2\,F = 2\,NH_4$$
$$2\,NH_4 + 2\,H_2O = 2\,NH_4OH + H_2O$$

Sa.: $2\,NH_4^{\cdot} + 2\,H_2O - 2\,F = 2\,NH_4OH + H_2$

während die Persulfatbildung an der Anode, wie wir sahen (S. 171), ein Vorgang ist, der keine freie Säure erzeugt, so daß sich der Gesamtvorgang in folgende Gleichung fassen läßt:

$$2\,(NH_4)_2SO_4 \pm 2\,F = (NH_4)_2S_2O_8 + 2\,NH_3 + H_2.$$

[1] F. P. Treadwell, Quantitative Analyse 5. Aufl. (Wien 1191) 519

Bei der während der Elektrolyse bewirkten Neutralisation dieses Ammoniaks muß man einen größeren Überschuß an Schwefelsäure vermeiden. Denn die Möglichkeit, Persulfat ohne Diaphragma mit annehmbarer Stromausbeute herzustellen, ist nur dadurch gegeben, daß das zugefügte Chromat jenes vor der Reduktion an der Kathode schützt. Diese schützende Wirkung hört aber auf, wenn die Lösung stärker sauer wird. Am besten wäre es, den Elektrolyten neutral zu halten. Da das aber nicht streng durchführbar ist, so läßt man ihn lieber schwach sauer sein, weil bei der hohen kathodischen Stromdichte sich bei schwacher Säuerung die Reduktion in bescheidenen Grenzen hält, während schwache Alkalität einen viel beträchtlicheren Rückgang in dem auf die Oxydation zu Persulfat entfallenden Stromanteil (durch Oxydation des Ammoniaks) im Gefolge hat.

Versuch 49. Einfluß der Stromkonzentration auf die Bildung von Überschwefelsäure und Caroscher Säure.

Schaltung und Elektrolytischer Trog wie bei Versuch 47 (S. 169). Der Stromzähler kann fortfallen.

Anolyt und Katholyt: Schwefelsäure; spezifisches Gewicht 1.45 (798 g H_2SO_4 in 1 Liter.)

Bei dem ersten Versuch benutze man dieselbe Tonzelle wie bei Vers. 47 mit 100 ccm Füllung, aber eine Anode von der fünffachen Oberfläche und stelle den Strom auf 2,5 Ampère ein, so daß eine D_A = 1 Ampère/qcm herrscht. Alle Stunden entnehme man der Anodenlösung je 1 ccm. Den einen titriere man wie angegeben auf Gesamtsauerstoff mit Ferrosulfat und Permanganat (S. 175 Anm. 1); es werden *a* ccm davon verbraucht. Den anderen läßt man in 100 ccm eiskalten Wassers einfließen, gibt $^1/_2$ g KJ hinzu und titriert sofort und schnell das durch Carosche Säure ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat; es werden *b* ccm davon gebraucht. Der Versuch wird so lange fortgesetzt bis *b* annähernd konstant geworden ist Die Resultate stellt man nach Art der Übersicht 17 zusammen.

Übersicht 17.

Std. nach Beginn des Versuches	a	a—b	b

Ein zweiter Versuch wird mit frischer Schwefelsäure derselben Konzentration in der nämlichen Weise durchgeführt und es werden in eine analoge Übersicht die Resultate eingetragen. Nur benutze man hier eine Tonzelle, welche nur die Hälfte des Elektrolyten vom vorhergehenden Versuch aufzunehmen vermag. Der Strom wird auf 2,5 Ampère einreguliert, so daß wieder $D_A = 1$ Ampère/qcm ist, und so lange fließen gelassen, bis *b* annähernd konstant geworden ist.

Erläuterung: Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wird primär Überschwefelsäure gebildet. Die hydrolytische Zersetzung derselben, von der (S. 172) die Rede war, nimmt hier, wo die Lösung stark sauer ist, merkliche Beträge an. *b* ist ein Maß für die Konzentration der Caroschen Säure, *a*—*b* ein solches für die Überschwefelsäure. Die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd kann als zu geringfügig hier vernachlässigt werden.

Der primäre Vorgang ist also der folgende:

1) $2\,H_2SO_4 + 2\,OH' + 2\,F = H_2S_2O_8 + 2\,H_2O.$

Die $H_2S_2O_8$ hydrolysiert rein chemisch nach

2) $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4.$

Die Carosche Säure H_2SO_5 wird an der Anode wieder zu Schwefelsäure reduziert nach

3) $H_2SO_5 + 2\,OH' + 2\,F = H_2SO_4 + O_2 + H_2O.$

Der Stoff, der zunächst vom Strom gebildet wird, wird nach seiner im Elektrolyten erfolgten rein chemischen Umwandlung in Carosche Säure wieder vom Strom vernichtet und, wenn ebensoviel in der Zeiteinheit gebildet wie vernichtet wird, dann findet keine Zunahme mehr von aktivem Sauerstoff statt. In diesem stationären Zustand sind mithin die Erscheinungen an der Anode dieselben, wie wenn lediglich Hydroxylionen zu Sauerstoff entladen würden.

Führen wir folgende Bezeichnungen ein:

E	= in 1 Sek.	gebildete	Mole	$H_2S_2O_8$	nach	1)	
and	= „ 1 „	vernichtete	„	H_2SO_5	„	3)	
chem	= „ 1 „	verschwindende	„	$H_2S_2O_8$	„	2)	bzw.
	„ 1 „	gebildete	„	H_2SO_5	„	2)	

Im stationären Zustand ist dann

$$E = and \text{ und } chem = and$$

I.) $E = and = chem.$

Nehmen wir an, daß an der Anode der gesamte Strom für die beiden Vorgänge 1) und 3) ausgenutzt wird, so wird er sich im stationären Zustand in dieselben hälftig teilen. Herrscht eine Stromstärke

von 4 F (4 × 96540 Ampère), so wird im stationären Zustand in 1 Sekunde 1 Mol H_2SO_5 vernichtet; herrscht die Stromstärke i Ampère, so werden in 1 Sekunde $\frac{i}{4F}$ Mole H_2SO_5 anodisch vernichtet. Diese bezeichneten wir aber mit and. Somit gilt $and = \frac{i}{4F}$ und nach I.) auch

$$\text{II.)} \quad chem = \frac{i}{4F}$$

chem ist um so größer, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit des durch Gleichung 2) ausgedrückten Vorgangs und je größer das Volumen ist. — Unter der Geschwindigkeit eines chemischen Vorgangs verstehen wir die Änderung der Konzentration der reagierenden Stoffe mit der Zeit. — Für die Reaktion 2) gilt bei gegebener Konzentration der H_2SO_4

$$\text{III.)} \quad \frac{d\,c\,H_2SO_5}{dt} = k \,.\, c\,H_2S_2O_8$$

d. h. $k \,.\, c\,H_2S_2O_8$ Mole H_2SO_5 werden in der Sekunde gebildet, wenn $cH_2S_2O_8$ konstant gehalten wird und die Lösung 1 Liter beträgt. Ersteres ist bei der Elektrolyse im stationären Zustand der Fall. Beträgt aber das Volumen des Elektrolyten v Liter, so ist die in der Sekunde entstehende Anzahl Mole $H_2SO_5 = v\,k\,c\,H_2S_2O_8$.

Das ist *chem*. Mithin $chem = v\,k\,c\,H_2S_2O_8$ eingesetzt in II.)

$$\text{IV.)} \quad v\,k\,cH_2S_2O_8 = \frac{i}{4F}$$

$$\text{V.)} \quad cH_2S_2O_8 = \frac{i}{v} \cdot \frac{1}{4Fk}, \text{ und da } \frac{1}{4Fk} \text{ eine Konstante ist}$$

$$\text{VI.)} \quad cH_2S_2O_8 = \frac{i}{v}\,k'$$

d. h. die maximale, im stationären Zustand erreichbare Konzentration an $H_2S_2O_8$ ist um so größer, je größer die Stromkonzentration; so bezeichnet man das Verhältnis von Stromstärke und Elektrolytvolumen.

Die beiden letzten Versuche führten wir bis zum stationären Zustand durch bei gleichem i. Einmal hatten wir ein größeres, ein zweites Mal ein kleineres Anolytvolumen. Deshalb erhielten wir auch im letzten Fall eine höhere Konzentration an Überschwefelsäure. Die Konzentration der Caroschen Säure aber ist bei beiden Versuchen angenähert gleich. Das ist so zu erklären:

Da an der Anode sich die beiden Vorgänge

$2\,H_2SO_4 + 2\,OH' + 2\,F = H_2S_2O_8 + 2\,H_2O$ 1) und

$H_2SO_5 + 2\,OH' + 2\,F = H_2SO_4 + O_2 + H_2O$ 3)

abspielen, so wird sich der Strom in beide bei gegebener Stromdichte teilen in einem Verhältnis, welches eine Funktion des Konzentrationsverhältnisses von H_2SO_4 und H_2SO_5 ist.

$2E$ bedeutet die in 1 Sekunde nach 1) verwandelten Mole H_2SO_4, *and* die nach 3) reduzierten Mole H_2SO_5. Man kann deshalb setzen:

$$\text{VII.)}\quad \frac{E}{and} = \varphi \frac{cH_2SO_4}{cH_2SO_5}$$

Da nun im stationären Zustand $E = and$ ist, so folgt

$$\text{VIII.)}\quad cH_2SO_5 = \varphi\, cH_2SO_4$$

und für eine gegebene Konzentration der Schwefelsäure, wie sie bei unseren Versuchen angenähert vorhanden war:

$$cH_2SO_5 = \text{konstant},$$

d. h. die im stationären Zustand vorhandene Konzentration der Caroschen Säure ist von der Stromkonzentration im Gegensatz zu derjenigen der Perschwefelsäure unabhängig.

4. *Aufgabe. Kaliumbichromat aus Kaliumchromat.** (F. 4, 3.)

Vorbemerkung. Bei der Elektrolyse von gelbem Kaliumchromat mit Diaphragma an unangreifbaren Elektroden wird an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff entwickelt; gleichzeitig findet eine Zerlegung des Chromates nach

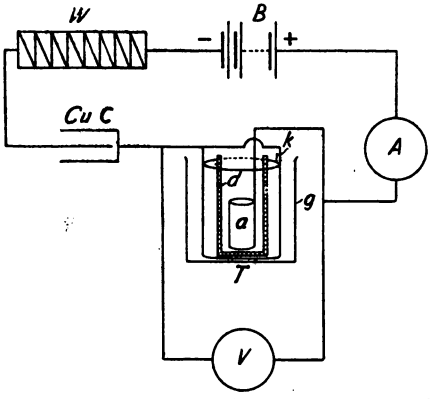
$$1)\ 2\,K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH$$

in Bichromat und Lauge statt, wobei sich ersteres im Anodenraum, letztere im Kathodenraum vorfindet.

Es handelt sich nun um die Aufgabe, eine gegebene Menge Chromat möglichst vollständig in Bichromat zu verwandeln und festzustellen, mit welcher Stromausbeute dies geschieht.

Versuch 50.

Schaltungsskizze 23.



B Stromquelle 12—14 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
CuC Kupfercoulometer (S. 21)
A Ampèremeter 1 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
T Elektrolytischer Trog.

T besteht aus einem etwa 15 cm hohen und 10 cm weiten Glasbecher; in ihm steht, sich an die Wandung anlehnend, die zu einem Zylinder-

mantel aus Eisenblech gebogene Kathode *k*. Die Anode *a*, ein kleiner Platinblechzylinder mit angeschweißtem Zuleitungsdraht, befindet sich in der 12,5 cm hohen und 4,6 cm weiten Tonzelle *d*. Diese füllt man mit einer Lösung von 30 g gelbem Kaliumchromat in 150 ccm Wasser, den Raum zwischen Tonzelle und Becherwandung mit 750 ccm etwa 0,1 normaler Kalilauge. — Man halte bereit eine Titrierbürette mit $^n/_{10}$-HCl und Methylorange. — Der Gesamtgehalt der Kathodenlösung an KOH bei Beginn des Versuches muß bekannt sein, da die Aufgabe darin besteht, den Zuwachs daran während der Elektrolyse zu bestimmen. Denn dieser ist nach Gleichung 1) gleich der gebildeten Menge Bichromat. Es werden deshalb 5 ccm mit $^n/_{10}$-HCl titriert.

Die Coulometerkathode wird gewogen und eingesetzt, der Strom eingeschaltet und konstant auf 3 Ampère gehalten. Man beobachtet alsbald, daß sich die ursprünglich gelbe Anodenlösung mehr und mehr rötlich färbt, und daß schließlich Kaliumbichromat auskristallisiert.

Während der Elektrolyse werden von Zeit zu Zeit 2 ccm des Katholyten mit $^n/_{10}$-HCl titriert und daraus der Gesamtzuwachs an KOH bestimmt.

Man unterbricht den Strom und wägt die Coulometerkathode zurück, wenn sich 90 % von dem Kali gebildet haben, das in maximo nach der Gleichung $2\,K_2CrO_4 \rightarrow K_2O + K_2Cr_2O_7$ aus dem in Arbeit genommenen Chromat entstehen kann. Von diesem ist dann fast die Gesamtmenge in Bichromat umgewandelt. Die dem Mehr entsprechende Lauge befindet sich im Diaphragma.

Die Berechnung der Stromausbeute geschieht in folgender Weise: Wenn der gesamte Strom, der die Zelle durchfließt, ausschließlich durch K-ionen befördert würde, OH-ionen also an der Wanderung sich gar nicht beteiligten, dann müßten 2 F das Auswandern von 2 K^+ und damit die Entstehung von 2 KOH (und 1 $K_2Cr_2O_7$) bedingen. Auf 63,6 g Kupfer im Coulometer müßten sich 112 g KOH (294 g $K_2Cr_2O_7$) bilden und die Stromausbeute wäre dann 100 %. Sind im Coulometer *m* g Cu ausgeschieden und gleichzeitig *n* g KOH entstanden, so ist die Stromausbeute

$$\frac{100 \cdot 63{,}6\,n}{112\,m}\ \%$$

Zur Gewinnung von kristallisiertem Kaliumbichromat dampft man den Anolyten ein. Wenn zu Beginn des Versuches Anolyt und Katholyt gleiche Niveauhöhe hätten, so würden bei den während der Elektrolyse ausgeführten Titrationen bei der Umrechnung auf den Zuwachs an Alkali dadurch Fehler entstehen, daß das Volumen der Kathodenlauge sich während des Stromflusses durch Elektroosmose

vergrößert. Man beugt dem zweckmäßig dadurch vor, daß man von allem Anfang an dafür sorgt, daß das Niveau des Katholyten etwa 2 cm höher steht als das des Anolyten.

Erläuterung. Bei dem Prozeß, der sich bei unserem Versuch abspielt, handelt es sich nicht etwa um einen an der Anode verlaufenden Oxydationsvorgang, denn das Chrom besitzt im Chromat und Bichromat die gleiche Wertigkeit, sondern lediglich um Erscheinungen, welche durch die Wanderung der Ionen hervorgerufen und reguliert werden. — Durch das Diaphragma wird der Elektrolyt in drei Räume geschieden (Fig. 56), den Anoden-, den Kathoden- und den Diaphragmenraum (A, K u. D). Die nach der Anode zu gelegene Wand des Diaphragmas wollen wir Anodenwand, die andere Kathodenwand nennen. Ist der Anoden- und der Diaphragmenraum mit K_2CrO_4-, der Kathodenraum mit KOH-lösung gefüllt, so wandern durch die Kathodenwand Kaliumionen nach der Kathode und OH-ionen nach der Anode und teilen sich in den Stromtransport gemäß der Überführungszahl der Kalilauge, welche 0.74 ist, im Verhältnis 0.26 : 0.74. Durch die Anodenwand wandern $K^{\cdot}$-ionen nach der Kathode und CrO_4-ionen nach der Anode und teilen sich in den Transport des Stromes zu gleichen Teilen, wenn wir die Überführungszahl des Kaliumchromates = 0.5 setzen.

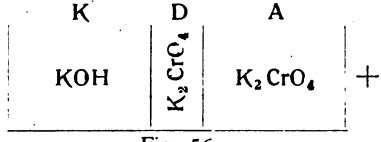


Fig. 56

Wenn 1 *F* fließt, treten folgende Veränderungen ein. (Die Symbole bedeuten Äquivalente, mit einem — Zeichen versehene verschwindende, mit einem + Zeichen versehene hinzukommende. Es wird angenommen, daß durch die an den Elektroden entwickelten Gase im Anoden- und Kathodenraum eine hinreichende Rührung herbeigeführt wird. Denn bei fehlender Rührung treten die durch die Wanderung bedingten Konzentrationsänderungen nur an den Elektroden auf.)

1. Anodenraum

Entladung	$-$ 1 CrO_4''	Reaktion der entladenen Ionen
Wanderung	$+$ 0.5 ,,	$CrO_4 + H_2O = H_2CrO_4 + O$
	$-$ 0.5 CrO_4''	
,,	$-$ 0.5 $K^{\cdot}$	
Sa.	$-$ 0.5 $K_2CrO_4 + H_2CrO_4 - H_2O + O$	

1 *F* liefert also 1 Äquivalent H_2CrO_4 oder da dieses mit dem im Anolyten vorhandenen K_2CrO_4 nach

$$H_2CrO_4 + K_2CrO_4 = K_2Cr_2O_7 + H_2O$$

reagiert, 1 Äquivalent $K_2Cr_2O_7$

2. Diaphragmenraum

Wanderung gegen Anode $-0.5\ CrO_4'' + 0.5\ K^{\cdot}$

„ „ Kathode $+ 0.74\ OH' - 0.26\ K^{\cdot}$

Sa. $-0.5\ CrO_4'' + 0.24\ K^{\cdot} + 0.74\ OH'$

Die 0.24 $K^{\cdot}$ geben mit 0.24 OH' 0.24 KOH. Die restierenden 0.5 OH' geben mit den von den 0.5 ausgewanderten CrO_4'' zurückgelassenen 0,5 $K^{\cdot}$ 0,5 KOH. Im ganzen also $-0.5\ K_2CrO_4 + 0.74$ KOH.

1 *F* erzeugt also 0.74 Äquivalente KOH.

3. Kathodenraum[1]

Entladung $-1\ K^{\cdot}$ Reaktion der entladenen Ionen

Wanderung $+ 0.26$ „ $K + H_2O = KOH + H$

$-0.74\ K^{\cdot}$

„ $-0.74\ OH'$

Sa. $-0.74\ KOH + 1\ KOH - H_2O + H.$

1 *F* erzeugt also 0.26 Äquivalente KOH.

Nehmen wir an, daß das im Diaphragma entstehende KOH durch Diffusion ausschließlich in den Kathodenraum gelangt, während das aus ihm verschwindende Chromat immer vom Anodenraum her ergänzt wird, so würden wir für 1 *F* im Kathodenraum 1 Äquivalent KOH, im Anodenraum 1 Äquivalent $K_2Cr_2O_7$, also eine Stromausbeute von 100 % bekommen. Würden dagegen die 0.74 KOH im Diaphragmenraum ausschließlich in den Anodenraum diffundieren, so würden sie hier ebensoviel Äquivalente Bichromat zerstören, und wir hätten für 1 *F* nur 0.26 KOH und 0,26 $K_2Cr_2O_7$ d. h. eine Ausbeute von nur 26%. — In Wirklichkeit aber wird, selbst wenn zu Beginn des Versuches das Diaphragma ausschließlich mit Chromatlösung gefüllt war, das während des Stromflusses in ihm gebildete Alkali sowohl nach dem Kathoden- wie nach dem Anodenraum diffundieren. Dabei ändern sich aber, sowie OH' bis zur Anodenwand des Diaphragmas vorgedrungen ist, hier die Wanderungsverhältnisse und nähern sich mehr und mehr denen, die obwalten, wenn von Anfang an der Diaphragmenraum nur mit KOH-lösung gefüllt ist.

Für diesen Fall (Fig. 57) kommen für die Wanderung durch die

[1] Ob hier tatsächlich $K^{\cdot}$ entladen wird, welches danach mit H_2O reagiert oder das der Dissoziation des Wassers entstammende $H^{\cdot}$, ist für die Betrachtungen belanglos.

Kathoden- sowohl wie durch die Anodenwand nur $K^{\cdot}$ und OH' in Betracht

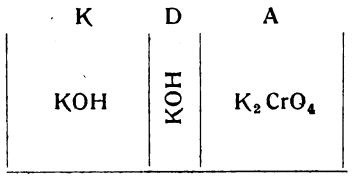


Fig. 57

und für 1 *F* treten folgende Änderungen ein.

1. Anodenraum

Entladung	$-1\ CrO_4''$	Reaktion der entladenen Ionen
Wanderung	$+\ 0.74\ OH'$	$CrO_4 + H_2O = H_2CrO_4 + O$
„	$-\ 0.26\ K^{\cdot}$	
Sa.	$+\ 0.74\ OH' + H_2CrO_4 - H_2O + O$	

Das entladene Äquivalent CrO_4 hinterläßt 1 Äquivalent $K^{\cdot}$, von dem 0.26 auswandern, der Rest, 0.74, sich mit den 0.74 OH' zu 0.74 KOH vereinen. Diese neutralisieren 0.74 Äquivalente H_2CrO_4, sodaß davon 0.26 übrig bleiben, die nach

$$H_2CrO_4 + K_2CrO_4 = K_2Cr_2O_7 + H_2O$$

mit dem im Anolyten vorhandenen K_2CrO_4 0.26 Äquivalente $K_2Cr_2O_7$ geben.

1 *F* erzeugt also 0.26 Äquivalente H_2CrO_4 oder $K_2Cr_2O_7$.

2. Diaphragmenraum

Wanderung gegen Anode	$-\ 0.74\ OH' + 0.26\ K^{\cdot}$
„ „ Kathode	$+\ 0.74\ OH' - 0.26\ K^{\cdot}$
Sa.	keine Änderung.

3. Kathodenraum

Entladung	$-\ 1\ K^{\cdot}$	Reaktion der entladenen Ionen
Wanderung	$+\ 0.26$ „	$K + H_2O = KOH + H.$
	$-\ 0.74\ K^{\cdot}$	
„	$-\ 0.74\ OH'$	
Sa.	$-\ 0.74\ KOH + KOH - H_2O + H$	

1 *F* erzeugt 0.26 KOH.

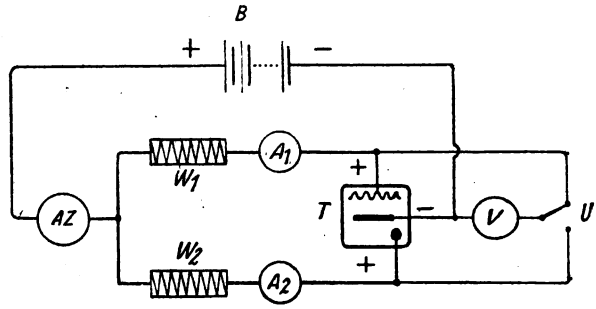
Bei der praktischen Elektrolyse wird die Stromausbeute zwischen 100 und 26 % liegen, da im Diaphragma von allem Anfang an KOH und K_2CrO_4 enthalten ist. Sie wird aber dem letzteren Wert erheblich näher kommen müssen, weil eine Tendenz der Elektrolyse — indem CrO_4'' aus dem Diaphragma aus, OH' einwandert — dahin besteht, die Zelle mit Lauge zu füllen.

5. *Aufgabe. Plumbichlorwasserstoffsaures Ammonium.**

Versuch 51. (F. 12, 4.)

Schaltungsskizze 25.

B Stromquelle Institutsbatterie 12—14 Volt
A_1 A_2 Zwei Ampèremeter 0,5 bis 5 Ampère
V Ein Voltmeter 0 bis 5 Volt
U Umschalter (S. 12)
W_1 W_2 Zwei Regulierwiderstände (S. 31)
AZ Kupfercoulometer oder Zähler (S. 21 bzw. 25)
T Elektrolytischer Trog, Fig. 58.



In die Mitte eines Akkumulatorengefäßes, Fig. 58 *g* (15 cm hoch, 15 cm lang und 10 cm breit) wird eine Tonzelle *d* (15 cm hoch, 5,5 cm lichter Durchmesser) gestellt. Dieselbe ist ein Stück aufgebrochen gezeichnet. Auf dem Boden des Akkumulatorengefäßes unter der Zelle liegt eine Platte aus Achesongraphit a_1 (12,5 × 7,5 = 94 qcm), welcher der Strom durch einen an einer Ecke eingeschraubten Kohlenstab a_2 (1,5 cm Durchmesser) zugeführt wird; über denselben wird, soweit er in die Lösung eintaucht, ein Glasstab geschoben. Zu beiden Seiten der Zelle werden dann noch zwei Bleibleche (5 cm breit, 27 cm lang) bl_1 und bl_2, welche wellenförmig gebogen sind, über den Rand des Akkumulatorengefäßes in den Elektrolyten gehängt. In die Tonzelle taucht als Kathode ein Bleiblech *b* (7 cm lang, 3,5 cm breit) mit Lasche.

Die ganze Versuchszelle wird in ein größeres Gefäß gesetzt und mit Eis und Wasser umgeben. Der elektrolytische Trog wird in einen Abzug gestellt.

Anolyt: 1200 ccm Salzsäure von spezifischen Gewicht 1,18 (außerhalb der Zelle).

Katholyt: 225 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,10 (in der Tonzelle).

Wie aus der *Schaltungsskizze 25* hervorgeht, verzweigt sich die Zuführung des positiven Stromes. Ein Zweigstrom geht durch den Regulierwiderstand W_2 und das Ampèremeter A_2 nach der Kohlenanode, der andere durch den Regulierwiderstand W_1 und das Ampèremeter A_1 nach den beiden Bleianoden. (In der Schaltungsskizze ist nur

eine gezeichnet.) Das Coulometer bzw. der Zähler *AZ* kommen natürlich in den Hauptstromkreis.

Der Umschalter *U* gestattet, je nach Wunsch, die Klemmspannung Kathode-Bleianoden oder Kathode-Kohlenanode abzulesen. — Nach dem Wägen der Coulometerkathode (Ablesung des Zählerstandes) wird dieselbe eingesetzt und der Strom eingeschaltet. Die Stromstärke in den beiden Stromzweigen muß aus später zu erörternden Gründen gleich sein; sie wird so reguliert, daß am Blei ungefähr die Stromdichte

$D_A = 0.005$ Ampère/qcm

herrscht. Es wird dabei angenommen, daß die Bleibleche auf beiden Seiten wirksam sind.

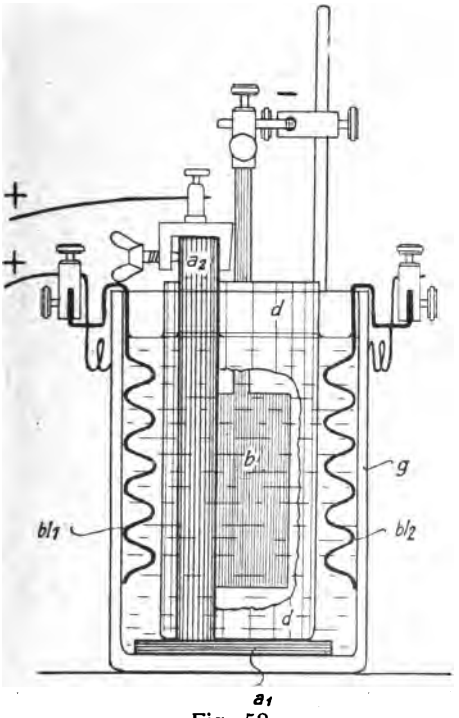


Fig. 58

Tauchen die Bleche auf eine Länge von 20 cm in den Anolyten, so ist die in Betracht kommende Oberfläche $5 \times 20 \times 4 = 400$ qcm und eine Stromstärke von 2 Ampère zu wählen.

Die Stromdichte an der Kohlenanode ist nicht so von Belang. Da unsere Kohlenplatte nur mit einer Seite ausgenutzt und über eine Fläche von 27 qcm von dem Boden der Tonzelle bedeckt ist, so ist sie mit einer Fläche von $94 - 27 = 67$ qcm wirksam. Gleichmäßige Verteilung des Stromaustritts über die Fläche vorausgesetzt, herrscht dann bei der Stromstärke von 2 Ampère ungefähr eine $D_A = 0.03$ Ampère/qcm. — Die Dauer des Versuches richtet sich nach dem Volumen der Anodenlösung. Für 1 Liter derselben sollen 20 bis 25 Ampèrestunden zugeführt werden. Ist dieses geschehen, so unterbricht man den Strom, wägt die Coulometerkathode oder liest den Zählerstand ab und gießt die Anodenlösung, welche jetzt Plumbichlorwasserstoffsäure enthält, in ein Becherglas. Nun setzt man dazu eine hinreichende Menge konzentrierter Chlorammoniumlösung (enthaltend die doppelte Menge NH_4Cl wie zur Erzeugung des bei einer Ausbeute von 100 % gebildeten plumbichlorwasserstoffsauren Ammoniums nötig ist) und

läßt 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Ammoniumplumbichlorid in schönen Kristallen ausgeschieden. Man saugt sie von der Mutterlauge ab, bringt sie auf einen Tonteller, trocknet bei 50° und wägt. — Das Ammoniumplumbichlorid hat die Zusammensetzung $(NH_4)_2PbCl_6$, kristallisiert in zitronengelben regulären Oktaëdern und ist isomorph mit dem analog zusammengesetzten Ammoniumplatinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$. In dem Ammoniumplumbichlorid ist das Blei vierwertig. Da es durch den Strom aus dem Metall erzeugt wurde,so bedarf es nach

$$Pb + 4\,F = Pb^{\cdots\cdot}$$

der Zufuhr von 4 F = 107.44 Ampèrestunden entsprechend 127,2 g Kupfer, um ein Mol = 456 g zu bilden. Daraus ist die Stromausbeute zu berechnen.

Man unterlasse nicht, während des Stromflusses die Bleianoden zu betrachten, welche völlig blank, wie amalgamiert, aussehen.

Erläuterung: Das Plumbichlorid resp. die Plumbichlorwasserstoffsäure entsteht auch rein chemisch, wenn man Chlor in eine salzsaure Lösung von Plumbochlorid, $PbCl_2$, einleitet. Dieser Vorgang spielt auch bei unserem Versuch eine Rolle, nur wird hier durch den Strom gleichzeitig an den Bleianoden das Bleichlorid aus dem Metall und das Chlor an der Kohleanode aus der Salzsäure fortdauernd neu erzeugt. Ist hierin schon ein Vorteil der elektrochemischen Darstellungsmethode vor der chemischen zu erblicken, so kommt noch hinzu, daß nach der letzteren die Bildung der Plumbichlorwasserstoffsäure keineswegs so glatt verläuft. Der Grund hiefür ist einmal darin zu suchen, daß der Strom das in Plumbiion übergeführte Plumboion fortgesetzt nachliefert, dann aber ist es sehr wahrscheinlich, daß an der Kohlenanode auch direkt der Vorgang

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,F = Pb^{\cdots\cdot}$$

sich abspielt.

Die Frage liegt nahe, warum nicht an den Bleianoden selbst die Reaktion $Pb + 4\,F = Pb^{\cdots\cdot}$ beobachtet wird, resp. warum nicht hier das primär entstandene Plumboion nach

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,F = Pb^{\cdots\cdot}$$

in Plumbiion übergeführt wird. Die Antwort ist die, daß letztgeschriebener Vorgang eine wesentlich größere Arbeit und damit ein weit höheres Anodenpotential erfordert, als die Aufladung des metallischen Bleis zu Plumboion. Der Strom bevorzugt aber die leichte Arbeit vor der schweren, und so lange daher die Möglichkeit für die Reaktion $Pb + 2\,F = Pb^{\cdot\cdot}$ besteht (was an der Bleianode zutrifft), wirkt diese depolarisierend und läßt das Potential am Blei gar nicht

zu Werten ansteigen, bei denen die Aufladung zu Plumbiion möglich ist. An der Kohlenanode muß dagegen, damit der Strom eintreten kann, das Potential so weit steigen, bis einer der möglichen Vorgänge, Entladung von Cl′ zu Cl_2 oder Überführung von $Pb^{\cdot\cdot}$ in $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ stattfindet, da das Material der Elektrode selbst keine Ionen bildet.

Im Hinblick auf das Gesagte sind die Angaben der beiden Voltmeter sehr lehrreich. Die Klemmspannung zwischen Kathode und Kohleanode ist wesentlich höher als die zwischen Kathode und Bleianoden. Freilich besteht an der Kohle die höhere Stromdichte, und ist es deshalb zweckmäßig, einmal für kurze Zeit die Stromstärken in den Zweigen so zu regulieren, daß an den beiden Anodenarten gleiche Stromdichte herrscht, um zu erkennen, daß auch dann noch in den Voltmeterangaben ein gleichsinniger Unterschied besteht.

In dieser Nebenschaltung einer unangreifbaren Elektrode neben eine angreifbare (hier Blei) haben wir die interessante Möglichkeit vor uns, ein Metall in einer einzigen Operation in eine höhere Oxydationsstufe überzuführen als dies bei alleiniger Benutzung dieses Metalls als Anode möglich ist. — Da die Bleianode den Vorgang

$$Pb + 2\,F = Pb^{\cdot\cdot},$$

die Kohlenanode, sei es direkt oder indirekt durch das entwickelte Chlor, den Vorgang

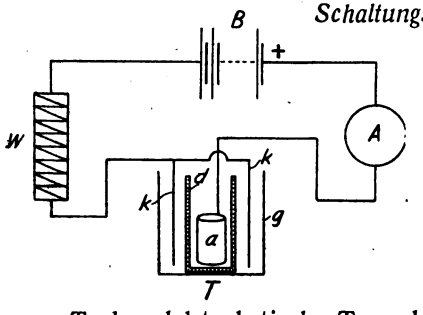
$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,F = Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

zu besorgen hat, so muß durch beide in den gleichen Zeiten die gleiche Strommenge eintreten, also in beiden Stromzweigen dieselbe Stromstärke herrschen.

*6. Aufgabe. Kobaltisulfat.** (F. 15, 2 a α.)

Versuch 52.

Schaltungsskizze 26.



B Stromquelle 12—14 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
A Ampèremeter 0,2 bis 1 Ampère
T Elektrolytischer Trog.

T, der elektrolytische Trog, besteht aus einem 15 cm hohen und 7,5 cm weiten Batterieglas *g*, in dem die poröse Tonzelle *d* von ca. 120 ccm Fassungsvermögen steht. In dieselbe kommt eine Lösung von

Cobaltosulfat, 24 g $CoSO_4.7\,H_2O$, in 75 ccm warmer 8 fach normaler Schwefelsäure und die Anode *a*, ein Platinblech von 4 cm Höhe und 12 cm Breite, das zu einem Zylinder gerollt ist, mit angeschweißtem Platindraht. In den Raum zwischen Tonzelle und Batterieglaswandung bringt man 8 fach normale Schwefelsäure und die Kathode *k*, einen um die Zelle herumgelegten Kupferblechzylinder von 8 cm Höhe mit Zuleitungslasche.

Den Trog *T* setzt man in einen Hempelschen Kühlkasten und umgibt ihn mit Eis und Wasser. Wenn sich der Anolyt auf 30° C abgekühlt hat, beginnt man die Elektrolyse und führt sie mit 1 Ampère weiter. Dadurch, daß sich so der Elektrolyt erst im Laufe des Stromflusses abkühlt, wird verhindert, daß der Anolyt, der an Kobaltosulfat mehr enthält als er unterhalb 30° C aufzunehmen vermag, dieses auskristallisieren läßt; denn gleichzeitig mit dem Stromfluß wird es in Kobaltisulfat übergeführt.

Der Versuch wird am Abend begonnen und am folgenden Morgen unterbrochen. Die Zelle ist dann erfüllt von einem dicken Brei grüner Blättchen, bestehend aus Kobaltisulfat $Co_2(SO_4)_3\,.18\,H_2O$. Diesen saugt man rasch durch ein Filter aus Glaswolle und streicht ihn zwecks Trocknens mit einem Porzellanspatel auf einen porösen Tonteller.

Erläuterung. Das Kobaltisulfat, welches wir hier hergestellt haben, ist ein Salz des dreiwertigen Kobalts, welches in wässriger Lösung $Co^{\cdots}$-ion bildet. Dieses trägt seine drei Ladungen unter hoher Spannung und sucht sich wenigstens einer zu entledigen. Deshalb reagiert es leicht mit Wasser nach der Gleichung

$$2\,Co^{\cdots} + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,Co^{\cdot\cdot} + H_2O + O$$

Wie aus der Gleichung folgt, kann man dieser Reaktion entgegenarbeiten, sie verlangsamen, wenn man durch starke Säure die OH'-konzentration niedrig hält. Darin liegt der Grund, weshalb die Herstellung des Kobaltisulfats bei der Elektrolyse stark schwefelsaurer Kobaltosulfatlösung gelingt. Die durch obige Gleichung dargestellte Reaktion bleibt zwar auch bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht aus, aber die anodische Bildung von $Co^{\cdots}$ erfolgt schneller als seine chemische Zersetzung. Diese beschleunigt sich freilich in dem Maße, wie die Konzentration des Kobaltisulfates ansteigt. In der starken Schwefelsäure und bei niedrig gehaltener Temperatur erreicht ihre Geschwindigkeit jene aber nicht, da noch vorher die Ausscheidung der Kobaltisulfatkristalle einsetzt. Auf deren Erzeugung entfällt daher nur ein kleiner Teil der aufgewandten Strommenge, während deren größtem Teile Entwickelung von freiem Sauerstoff entspricht. Die Stromausbeute

ist also eine niedrige; doch muß dies als unvermeidlich in Kauf genommen werden, zumal ein anderer Weg zur Herstellung dieser Verbindung nicht besteht.

7. *Aufgabe. Herstellung von Verbindungen des drei- und zweiwertigen Vanadiums durch elektrolytische Reduktion.* (F. 13, 2 b.)

Vorbemerkung. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der meisten Verbindungen des Vanadiums dient das vanadinsaure Ammonium NH_4VO_3, in dem das Vanadium 5-wertig ist. Dasselbe kann durch Behandlung mit Säuren und chemischen Reduktionsmitteln in Verbindungen des 4-, 3- und 2-wertigen Vanadiums übergeführt werden. Besonders leicht gelingt dies aber durch elektrolytische Reduktion. Wir wollen die elektrochemische Darstellung des Ammoniumvanadiumsesquisulfates und des Ammoniumvanadosulfates durchführen.

Versuch 53. Ammoniumvanadiumsesquisulfat.
$V_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4\,24\,H_2O$

Schaltungsskizze 23 (S. 179).

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 1 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
CuC Kupfercoulometer (S. 21)
T Elektrolytischer Trog, Fig. 59.

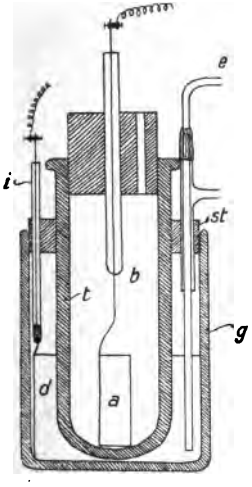


Fig. 59

Der elektrolytische Trog, Fig. 59, besteht aus einem dickwandigen zylindrischen Batterieglas *g* von 9 cm Höhe und 7 cm Durchmesser. Er wird durch einen Kautschukstopfen *st* verschlossen, durch den ein poröser Tonzylinder *t* von 12 cm Höhe und 4,5 cm Durchmesser zur Aufnahme des Anolyten geht. In ihn wird die Anode *a*, ein Bleiblechzylinder mit Zuleitungslasche, eventuell durch einen durchbohrten Stopfen gehalten, gestellt. Außen um die Tonzelle herum, im Kathodenraum, steht die Kathode *d*, ein größerer Bleiblechzylinder von 4 cm Höhe, dessen Zuleitung in ein Glasrohr *i* einzementiert ist, und vermittels dieses gasdicht durch eine Bohrung des Stopfens geht. Zwei

ebenfalls durch den Stopfen geführte Glasrohre *e* (in der Figur ist nur eines gezeichnet) dienen dazu, um während der Elektrolyse Kohlensäure einzuleiten, welche rührt und vor Berührung mit der Luft schützt.

Katholyt: 25 g vanadinsaures Ammonium werden in einem 250 ccm Kolben mit 32 g konzentrierter Schwefelsäure und so viel Wasser übergossen, daß das Flüssigkeitsvolumen etwa 100 ccm beträgt. Der Kolben ist mit doppelt durchbohrtem Stopfen und Gaszu- und ableitungsrohr versehen, von denen das erstere bis zum Boden, das letztere bis eben unter den Stopfen reicht. Man erhitzt nahe zum Sieden, leitet so lange schweflige Säure ein, bis eine rein blaue Lösung entstanden ist und treibt den Überschuß jener durch Kohlensäure aus (Prüfen mit Jodjodkaliumlösung). Die erkaltete Lösung wird in den Raum außerhalb der Tonzelle gefüllt. In die Zelle kommt der

Anolyt: Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure, 2 Teile Wasser).

Nach Einschaltung der gewogenen Coulometerkathode wird der Strom unter beständigem Einleiten von luftfreier Kohlensäure mit 4 Ampère so lange fließen gelassen, bis die für die Überführung $V^{\cdots\cdot} \rightarrow V^{\cdots}$ theoretisch benötigte Strommenge aufgewendet ist. Während der Elektrolyse bemerkt man an der Kathode nur eine ganz geringe Wasserstoffentwicklung und einen Übergang der Farbe der Lösung von Blau in Grün. Nach Unterbrechung des Stromes wird dem Katholyten 1 ccm entnommen, in 50 ccm ausgekochtes Wasser fließen gelassen, die sich in demselben Kolben befinden, der zuvor zum Einleiten der schwefligen Säure gedient hatte und mit $^n/_{10}$-Permanganat titriert. Es werden *m* ccm gebraucht. Danach wird unter Erwärmen schweflige Säure eingeleitet, bis die Lösung rein blau geworden ist und nach Vertreiben des Überschusses jener abermals mit $^n/_{10}$-Permanganat titriert; es werden *n* ccm verbraucht. Es sind dann $\frac{100\,(m-n)}{n}$ % des angewandten Vanadiums zur dreiwertigen Stufe elektrolytisch reduziert worden. Denn durch Permanganat werden sämtliche Oxydationsstufen des Vanadiums in V^V übergeführt. Die SO_2 verwandelt V^V quantitativ in V^{IV}. Also zeigt die zweite Titration an, wie viel ccm Permanganat der Vorgang $V^{IV} — V^V$ benötigt. Das sind wie gesagt *n*. Sind nun bei der ersten Titration des elektrolytisch reduzierten Katholyten *m* ccm Permanganat gebraucht worden, so haben $(m — n)$ zur Überführung $V^{III} \rightarrow V^{IV}$ gedient. Sie entsprechen der Wirkung des Stromes, den wir ja durch die Lösung des vierwertigen Vanadiums schickten. Ergab die Analyse eine nahe an 100 % heranreichende Umwandlung, so wird

der Zelleninhalt, der sich durch die Joulesche Wärme erhitzt hat, in ein Becherglas gegossen, anderenfalls die Elektrolyse noch entsprechende Zeit fortgesetzt. Die Ausscheidung des blauvioletten Alauns $NH_4V(SO_4)_2\,12\,H_2O$ erfolgt selbst beim Einstellen in Eiswasser meist nicht sofort. Man beschleunigt sie zweckmäßig durch Einwerfen eines kleinen Kriställchens des isomorphen Eisenalauns. Die Kristalle werden abgesaugt, zwischen Fließpapier an der Luft getrocknet und gewogen. Ebenso wird die Coulometerkathode gewogen und die Ausbeute an kristallisiertem Produkt bestimmt.

Erläuterung: In dem Ausgangsmaterial, dem metavanadinsauren Ammonium, war das Vanadium 5-wertig als V_2O_5 enthalten. Durch die schweflige Säure wurde es in 4-wertiges verwandelt:

$$V_2O_5 + SO_2 + H_2O = V_2O_4 + H_2SO_4$$

Der Strom führt dieses weiter aus dem vierwertigen in den dreiwertigen Zustand über.

$$V_2O_4 + 2\,H^{\cdot} - 2\,F = V_2O_3 + H_2O \text{ oder}$$
$$V^{\cdots\cdot} - F = V^{\cdots}$$

Also gebrauchen wir für 1 Atomgewicht V im NH_4VO_3 oder für 1 Mol = 117 g des letzteren 1 F = 26,86 Ampèrestunden = 31,86 g Cu, um 1 Mol $NH_4V(SO_4)_2\,12\,H_2O$ = 477 g zu bilden.

Die Umwandlung $V^{\cdots\cdot} \rightarrow V,^{\cdots\cdot}$ die wir hier rein chemisch durch schweflige Säure bewirkten, läßt sich auch leicht elektrolytisch bewerkstelligen, wenn man eine Aufschlämmung von 25 g Ammoniumvanadat in 100 ccm 50 prozentiger Schwefelsäure elektrolysiert. Man füllt dann diese Aufschlämmung besser in die Tonzelle und benützt den Außenraum für den Anolyten, weil man so leichter einen durch einen Motor bewegten Glasrührer einbauen kann. Denn kräftige Rührung ist immer wesentlich, wenn es sich um die elektrolytische Reduktion (oder Oxydation) schwer löslicher Stoffe handelt. Unmittelbar anschließend reduziert man dann weiter zu $V^{\cdots}$. Wiewohl diese Art bequemer ist, weil man in einer einzigen Operation die elektrolytische Reduktion $V^{\cdots\cdot} \rightarrow V^{\cdots}$ durchführen kann, so wurde doch bei unserem Versuche als besonders lehrreich die chemische und elektrochemische Reduktion angewendet.

Versuch 54. Ammoniumvanadosulfat: $VSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$.

Vorbemerkung. Die Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums können durch elektrolytische Reduktion weiter in die des zweiwertigen übergeführt werden. Es handelt sich speziell bei der Darstellung des

Ammoniumvanadosulfats einfach darum, die beim vorigen Versuch benutzte Ausgangslösung wie dort zunächst in den Sesquialaun zu verwandeln und die Lösung des letzteren hinreichende Zeit der weiteren reduzierenden Wirkung des Stromes auszusetzen. Das dabei gebildete Vanadosulfat ist wesentlich leichter oxydabel als das Sesquisulfat; es muß deshalb bei seiner Darstellung die Berührung mit der Luft sorgfältig ausgeschlossen werden.

Wir gehen hier aus von nur 20 g Ammoniumvanadat, bringen es mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure und soviel Wasser, daß das Volumen 80 ccm beträgt, in einen Kolben und reduzieren genau wie bei Versuch 53, mit schwefliger Säure. Diese Lösung dient als Katholyt, während sonst alles so ist wie beim vorigen Versuch, nur daß das Coulometer weggelassen werden kann.

Man elektrolysiert wieder mit einem Strom von 4 Ampère. Die Lösung wird zuerst grün und geht dann von dunkelviolett in lavendelblau über. Ist dieses geschehen, so entnimmt man rasch eine Probe, titriert mit Permanganat, reduziert mit SO_2 und titriert abermals mit Permanganat. Ist die Reduktion zu zweiwertigem Vanadium beendet, so braucht man vor der Reduktion mit SO_2 fast die dreifache Menge Permanganat wie nach derselben.

Wenn das ungefähr zutrifft, öffnet man für einen Moment die Zelle, rührt schnell 10 g festes Ammoniumsulfat ein, schließt wieder und setzt die Elektrolyse nach $^1/_4$ Stunde fort.

Um die Lösung ohne Luftzutritt zur Kristallisation zu bringen, wird inzwischen ein Exsikkator mehrmals leer gepumpt, mit trockener Kohlensäure gefüllt und wieder ausgepumpt. Danach wird er durch ein Glasrohr mit dem Elektrolysiergefäß verbunden und der reduzierte Katholyt in eine Schale, die sich im Exsikkator befindet, übergesaugt und letzterer nochmals leergepumpt. Nach kurzer Zeit scheiden sich kleine rote Kristalle des Ammoniumvanadosulfates ab.

Will man diese isolieren und trocknen, so verfährt man folgendermaßen: In einer Kohlensäureatmosphäre gießt man die Mutterlauge so schnell wie möglich von den Kristallen ab, sammelt letztere zwischen Filtrierpapier, indem man darauf achtet, sie nicht zu zertrümmern. Nachdem man die Kristalle auf diese Weise fast getrocknet hat, bringt man sie in eine kleine Kristallisierschale, welche mit kleinen Stücken von gehärtetem Filtrierpapier gefüllt wird und schüttelt unter fortwährendem Überschichten mit CO_2 so lange, bis jede Feuchtigkeit weggenommen ist. Man schmilzt dann das Präparat in ein Glasrohr ein, welches zuvor mit CO_2 gefüllt wurde.

D. HERSTELLUNG WICHTIGER ORGANISCHER PRÄPARATE.

1. *Aufgabe.* *Jodoform.** (F. 14 B, 7.)

Versuch 55.

Schaltungsskizze 23 (S. 179).

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 1 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
CuC Kupfercoulometer (S. 21)
T Elektrolytischer Trog Fig. 60.

Das Batterieglas *g*, Fig. 60 (12 cm hoch, 6 cm Bodendurchmesser), ist mit einem Korkstopfen *k* verschlossen, der 5 Bohrungen enthält. Durch Bohrung *1* wird die Anode *a*, durch *2* und *3* die Kathoden *b*, *b* durch *4* ein längeres, an einem Ende knieförmig umgebogenes, am anderen zu einer feinen Öffnung ausgezogenes Glasrohr *c*, durch *5* ein Thermometer bis 100° C *t* gesteckt.

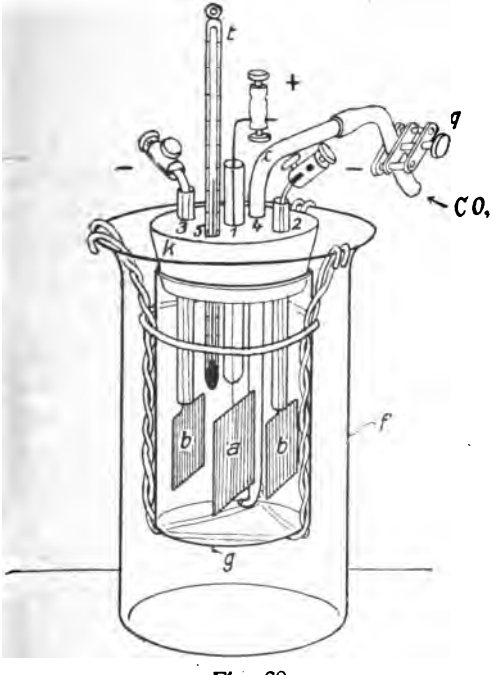


Fig. 60

a Anode: Platinblech 3 × 5,5 qcm, mit einem angeschweißten, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht.

b,*b* Kathoden: 2 gleich große Bleibleche (2,5 × 3,5 qcm), in Pergamentpapier (in Figur nicht gezeichnet) eingewickelt und mit schmalen Laschen versehen, die in Glasrohre einzementiert sind.

Ein Kippscher Apparat dient zur Entwicklung von CO_2. Zur Regulierung der Zufuhr derselben wird über den den Kipp und Rohr *c* verbindenden Gummischlauch ein Schraubenquetschhahn *q* geschoben. — *f* ist ein größeres Becherglas, in welches die Versuchszelle *g* hineingehängt werden kann. Um dies zu bewerkstelligen, flicht man aus umsponnenem, gewachstem Kupferleitungsdraht (Klingeldraht), der nicht angegriffen wird, ein Dreieck von der Gestalt der Fig. 61.

Auf das Dreieck stellt man die Versuchszelle *g* und biegt die geflochtenen Strähnen senkrecht nach oben. Etwas unterhalb des Gummistopfens legt man nun einen gleichen Draht um den Becher, ihn jeweils einmal um die Strähnen schlingend, damit diese ihre Lage beibehalten und dreht die sich treffenden Enden zusammen. Die über diesen Draht herausragenden Stücke der Strähnen werden nun nach außen umgebogen und an den entstehenden Haken die Zelle in das Becherglas *f* eingehängt.

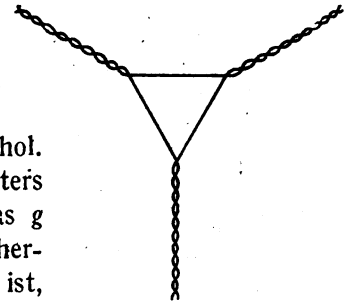


Fig. 61

Elektrolyt: 25 g Jodkalium,
20 „ wasserfreie Soda,
200 „ Wasser,
50 ccm 96 %-iger Alkohol.

Nachdem die Kathode des Coulometers gewogen und eingesetzt, das Batterieglas *g* mit dem Elektrolyten, das umgebende Becherglas *f* mit destilliertem Wasser gefüllt ist, erhitzt man auf 65—70°, schaltet den Strom ein und reguliert ihn auf 3 Ampère; es herrscht dann eine anodische Stromdichte $D_A = 0.1$ Ampère/qcm, weil das Platinblech beiderseitig ausgenutzt wird. Stromstärke und Temperatur werden während des Versuchs konstant gehalten. Die Zufuhr der Kohlensäure richtet man so ein, daß der Elektrolyt tiefgelb, aber nicht dunkelbraun oder farblos erscheint. Nähert er sich der Farblosigkeit, so ist zu wenig, wird er braun, so ist zu viel Kohlensäure vorhanden. In letzterem Falle tut man gut, den Gasstrom eine Weile zu unterbrechen und die sonst durch die Kohlensäure bewirkte Rührung durch häufiges Schwenken der Zelle zu ersetzen. Der Korkstopfen *k* darf nicht gasdicht schließen, damit der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff und die eingeleitete überschüssige Kohlensäure aus der Zelle entweichen können.

Nach 3 Stunden unterbricht man den Strom, wägt die Kathode des Coulometers, saugt das ausgeschiedene Jodoform ab, wäscht mit Wasser, trocknet mit Fließpapier und wägt ebenfalls.

Nach der für die Jodoformbildung gültigen Bruttogleichung

$$10\,J' + C\,H_3\,CH_2OH + H_2O + 10\,F = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ$$

sind für die Bildung von 1 Mol = 394 *g* Jodoform theoretisch 10 F nötig, welche 318 g Kupfer äquivalent sind. An Hand dieser Zahlen berechnet man die Stromausbeute. 1 Ampèrestunde bildet theoretisch 1.43 *g* CHJ_3 und verbraucht hierbei 1,9 g KJ und 0,17 g Alkohol.

Erläuterung. Wenn man eine neutrale oder alkalische Jodkaliumlösung ohne Diaphragma elektrolysiert, so treten ähnliche Er-

scheinungen auf wie bei der entsprechenden Elektrolyse der Chloride. Das anodisch entladene Jod setzt sich mit den OH-ionen der Lösung ins Gleichgewicht:

$$1)\quad J_2 + OH' \rightleftarrows HJO + J'$$
$$HJO + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O$$

HJO und JO' wirken sehr schnell aufeinander unter Bildung von Jodat. Ist aber in dem Elektrolyten Alkohol enthalten, so bietet sich außerdem dem Jod im Verein mit der aus ihm entstandenen HJO Gelegenheit zu einer weiteren Reaktion:

$$2)\quad CH_3CH_2OH + 3\,J_2 + 2\,HJO = CJ_3H + CO_2 + H_2O + 5\,HJ,$$

die zur Entstehung von Jodoform führt. Die Bildung welches der beiden Stoffe, Jodat oder Jodoform, nun in diesem Falle in den Vordergrund tritt, hängt in erster Linie von dem Verhältnis J_2 : HJO ab, welches durch die OH'-konzentration reguliert wird. Dieses Verhältnis ist für die Jodoformbildung am günstigsten in einer karbonatalkalischen Lösung, für die Jodatbildung dagegen, wenn sie mehr OH' enthält (ätzalkalisch ist). Deshalb sind wir auch bei unserem Versuche von einer karbonatalkalischen Lösung ausgegangen.

Da die nach der Gleichung 2) benötigten 2 HJO nach 1) zu ihrer Entstehung 2 J_2 gebrauchen, so ergibt sich für den Anodenvorgang die schon oben angeführte Bruttogleichung

$$3)\quad 10\,J' + CH_3CH_2OH + H_2O + 10\,F = CHJ_3 + CO_2 + 7\,HJ$$

während gleichzeitig an der Kathode sich folgender Vorgang abspielt:

$$4)\quad 10\,K' + 10\,H_2O - 10\,F = 10\,KOH + 5\,H_2.$$

In gleichen Zeiten entstehen mithin nach 3) und 4) 9 Äquivalente Säure und 10 Äquivalente Basis. Wenn beide aufeinander einwirken, bleibt 1 KOH übrig, und wir sehen, daß unser zu Beginn karbonatalkalischer Elektrolyt mit dem Fortschreiten der Jodoformbildung ätzalkalisch wird. Damit aber ändern sich wie bemerkt die Verhältnisse zugunsten der Jodatbildung; deshalb ist es nötig, Kohlensäure einzuleiten, um das Ätzalkali in Karbonat zu verwandeln. Aber auch nicht zu viel Kohlensäure darf zugeführt werden, weil sie dann nicht nur das Ätzkali in Karbonat, sondern dieses weiter in Bikarbonat überführt, welches dem Elektrolyten eine OH'-konzentration verleiht, bei der die Jodoformbildung sehr verlangsamt ist. Die richtige resp. günstigste OH'-konzentration besitzt der Elektrolyt eben dann, wenn die Zufuhr der CO_2 so eingerichtet wird, daß er eine bernsteingelbe Färbung aufweist, die anzeigt, daß in dem Gleichgewicht der Gleichung 1) das richtige Verhältnis J_2 : HJO vorhanden ist.

Wenn die Jodoformbildung nicht mit der theoretischen Stromausbeute verläuft, so beruht das einmal darauf, daß praktisch die Jodatbildung nicht ganz ausbleibt. Ferner können aber auch Jod und Hypojodit an der Kathode der Reduktion zu J' unterliegen. Um den durch letztgenannten Umstand bedingten Verlust möglichst zu verkleinern, sind die Kathoden in Pergamentpapier eingehüllt.

Die Stromdichte darf an der Anode nicht so hoch gewählt werden, daß Sauerstoffentwicklung auftritt; sollte dies bei der oben vorgeschriebenen D_A von 0.1 Ampère/qcm geschehen, so wird dadurch angezeigt, daß es dem Elektrolyten an K J fehlt — ein Fall, der eintreten kann, wenn man die Elektrolyse erheblich länger fortsetzt als angegeben wurde.

2. *Aufgabe.* *Bromoform.* (F. 14 B, 7.)

Versuch 56.

Schaltungsskizze 23 (S. 179).

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter 1 bis 5 Ampère
W Regulierwiderstand (S. 31)
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
CuC Kupfercoulometer (S. 21).

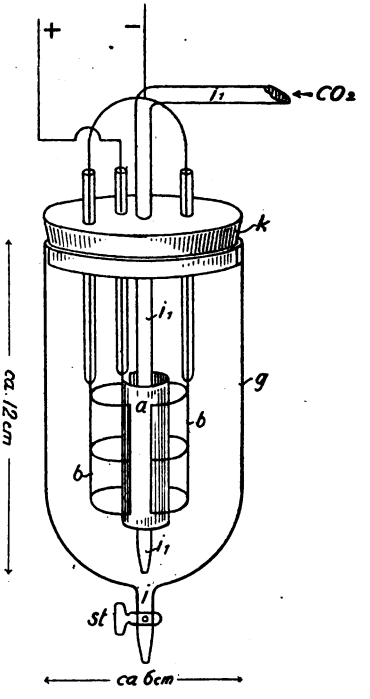


Fig. 62

T, der elektrolytische Trog, Fig. 62, besteht aus einem 300 ccm fassenden Glasgefäß *g*, das am Boden ein Glasrohr *i* besitzt, welches durch einen eingeschliffenen Hahnenstopfen *st* nach Wunsch geöffnet oder verschlossen werden kann. Das Gefäß trägt einen nur lose schließenden Korkstopfen *k* mit 5 Bohrungen. Durch die mittlere geht ein möglichst weit hineingestecktes, unten zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr i_1, welches der Zuleitung von CO_2 dient. Durch die anderen Bohrungen sind die in Glas eingeschmolzenen Zuleitungen für Anode und Kathoden und ein Thermometer (nicht gezeichnet) geführt. Die Anode *a* aus Platinblech umgibt als Zylinder von 30—40 qcm einseitiger Oberfläche das Gaseinleitungsrohr; die beiden Kathoden *b b* sind konzentrisch um die Anode an zwei diametral

gegenüberliegenden Stellen angebracht. Sie sind nach Art eines Fensterkreuzes (S. 132) aus Platindraht gefertigt und halbzylindrisch gebogen. Der Apparat wird vermittels einer großen Klemme an einem Laboratoriumsstativ gehalten. Als Elektrolyt werden 50 g KBr, 30 g $KHCO_3$, 30 ccm Aceton und 0.5 g K_2CrO_4 mit Wasser zu 250 ccm gelöst und in *g* gefüllt. Die Coulometerkathode wird gewogen, eingesetzt und der Strom auf 2 Ampère gestellt. Ein Strom von Kohlensäure durchstreicht dauernd die Zelle.

Nach etwa 20 Minuten tritt eine Trübung des Elektrolyten ein und danach sammeln sich braune Tröpfchen am Boden des Gefäßes. Man läßt den Versuch 6 bis 7 Stunden andauern, wobei man darauf achtet, daß die Lösung rötlich bleibt und nicht gelb wird, anderenfalls die Kohlensäurezufuhr zu gering ist. Die Temperatur soll 17° nicht übersteigen. Man stellt deshalb den Apparat mit seinem unteren Teil in einen von Leitungswasser durchflossenen Glastrog.

Nach beendigter Elektrolyse wird die Coulometerkathode gewogen und das bromhaltige Bromoform, nachdem es sich abgesetzt hat, bei *i* abgezapft. Man behandelt es in einem kleinen Scheidetrichter mit wenig acetonhaltiger Sodalösung, bringt es in einen schmalen graduierten Standzylinder, an dem man noch Zehntel Kubikzentimeter ablesen kann und bestimmt sein Volumen. Da 2,8 das spezifische Gewicht des Bromoforms ist, findet man durch Multiplikation dieser Zahl mit dem Volumen das Gewicht.

Nach der Gleichung

$$6\,Br' + H_2O + (CH_3)_2CO + 6\,F = CHBr_3 + CH_3CO_2H + 3\,HBr$$

entsprechen 6 F oder 190,8 g Kupfer 252,9 g Bromoform. Danach ist die Stromausbeute zu berechnen.

Erläuterung. Bei der in unserem Versuch durchgeführten Elektrolyse ohne Diaphragma spielen sich folgende Vorgänge ab:

An der Anode

$$6\,Br' + H_2O + (CH_3)_2CO + 6\,F = CHBr_3 + CH_3CO_2H + 3\,HBr$$

An der Kathode

$$6\,K^{\cdot} + 6\,H_2O \qquad -6\,F = 6\,KOH + 3\,H_2$$

i. Sa. $6\,KBr + 3\,H_2O + (CH_3)_2CO \pm 6\,F = 2\,KOH + CHBr_3 + CH_3CO_2K + 3\,KBr + 3H_2$

Der Elektrolyt wird daher ätzalkalisch. Wiewohl nun für den Vorgang der Bromoformbildung OH-ionen benötigt werden, so darf doch deren Konzentration nicht zu hoch sein, da sonst der Vorgang der Bromatbildung aus anodisch entladenem Brom nach der Bruttogleichung

$$3\,Br_2 + 6\,KOH = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O$$

in seiner Geschwindigkeit die der Bromoformbildung überwächst. Deshalb setzten wir von Anfang an $KHCO_3$ hinzu, welches nach

$$KHCO_3 + KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

das Ätzalkali beseitigt. Aber auch die OH'-konzentration einer K_2CO_3-lösung ist noch zu groß. Sie scheint zu veranlassen, daß Aceton direkt an der Anode nach:

$$4\,Br_2 + 3\,H_2O + (CH_3)_2CO = CH_3CO_2H + CO_2 + 8\,HBr$$

zu Essigsäure und Kohlensäure oxydiert wird. Aus diesem Grunde wurde während des Stromflusses ein kräftiger Strom von CO_2 eingeleitet; unter solchen Umständen kann die OH'-konzentration nie größer werden als die einer Bikarbonatlösung. Man begibt sich zwar hierbei des Vorteils, direkt bei der Elektrolyse reines Bromoform zu gewinnen, (es ist vielmehr bromhaltig), erreicht aber eine größere Stromausbeute.

Eine weitere Gefahr für Stromverluste besteht beim Arbeiten ohne Diaphragma noch darin, daß Bromoform oder Brom an der Kathode wieder reduziert werden kann. Dieser Möglichkeit gingen wir durch Zusatz von Chromat aus dem Wege, dessen reduktionverhindernde Wirkung wir schon bei der Chloralkali-Elektrolyse, Seite 128, kennen gelernt haben.

Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, warum man nicht zwecks elektrolytischer Bromoformbildung wie beim Jodoform Alkohol statt Aceton benutzt. Die Antwort ist dahin zu geben, daß jedenfalls der Alkohol leichter oxydabel ist als das Aceton. Da das Bromion ein höheres Entladungspotential hat als das Jodion, so wird bei der Bromidelektrolyse bei Gegenwart von Alkohol dieser durch Oxydation beseitigt, ehe noch die Substitution durch Brom einsetzt. Diese Betrachtungen lassen es fast als selbstverständlich erscheinen, daß man auch bei der Jodoformerzeugung nach Versuch 54 statt Alkohol Aceton verwenden kann.

3. *Aufgabe. Isopropylalkohol aus Aceton.* (F. 13, 2 e II.)

Versuch 57 mit Quecksilberkathode.

Schaltungsskizze 20 (S. 131).

B Stromquelle: Institutsbatterie 12 bis 14 Volt
A Ampèremeter 1 bis 5 Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
KC Wasserstoffcoulometer (S. 24)
CuC Kupfercoulometer oder Ampèrestundenzähler (S. 21 oder 25)
T Elektrolytischer Trog Fig. 63.

T, elektrolytischer Trog, Fig. 63: Der Standzylinder *g* von 65 mm Höhe und 55 mm innerem Bodendurchmesser wird beschickt mit einer 1 cm hohen Quecksilberschicht *b*. Ein aufgesetzter Gummi-

stopfen *k* dient zum Halten einer Tonzelle *d* von 35 mm äußerem Durchmesser, welche man so weit durch eine entsprechend große mittlere Bohrung des Stopfens führt, daß ihr Boden von dem Quecksilber $^1/_2$ bis 1 cm absteht. Ein in ein Glasrohr eingeschmolzener oder eingekitteter dicker Platindraht *z* dient als Stromzuleitung für das Quecksilber. Dieses Glasrohr und ein Thermometer werden ebenfalls durch je ein Loch des Stopfens *k* gesteckt und so gehalten, und schließlich ist durch eine vierte Bohrung ein Gasableitungsrohr *i* geführt.

Die Anode *a* aus reinem Blei besteht aus einem halbkugeligen Körper von 2,5 cm Durchmesser mit anschließendem Stiel und wird in folgender Weise gefertigt: Man gießt geschmolzenes Blei in eine entsprechende, angewärmte Form aus getrocknetem Lehm und steckt einen Bleistab (0,8 cm dick, 15 cm lang) mit ringförmiger Kerbe in das flüssige Blei hinein. Diese Anode befestigt man zweckmäßig ebenfalls durch einen auf die Zelle gesetzten Korkstopfen *k'*, der nicht dicht schließen darf, damit das elektrolytisch entwickelte Gas entweichen kann. Die Zelle wird in ein größeres Becherglas gesetzt, welches man mit Wasser und Eis beschickt (nicht gezeichnet).

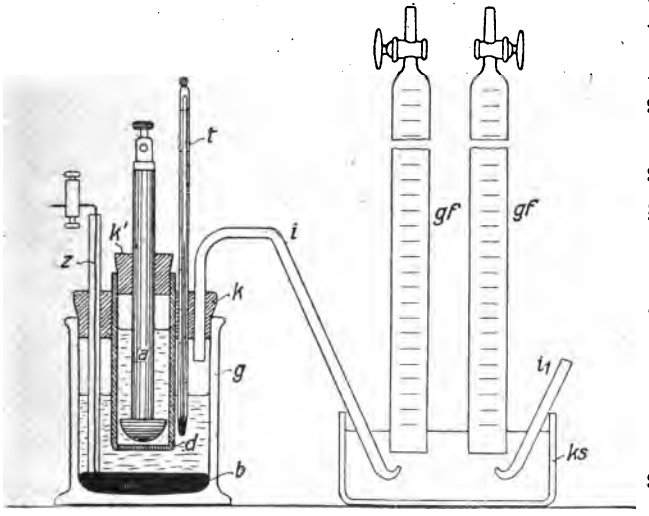


Fig. 63

Das abgebrochen gezeichnete Rohr i_1 ist das Gasableitungsrohr des Wasserstoffcoulometers (Fig. 13, S. 24). *i* und i_1 tauchen in die mit Wasser gefüllte Kristallisierschale *ks*. In dieser hängen auch die beiden Gasfangrohre *gf*. Sie sind mit eingeschliffenen Glashähnen versehen, fassen ein Volumen von etwa 100 ccm und bedürfen nur einer ungefähren Teilung in 10 ccm.

Katholyt: 10 g Aceton mit 40 %iger Schwefelsäure zu 50 ccm gelöst. — Anolyt: 10 %ige Schwefelsäure.

Nach Wägung und Einsetzen der Coulometerkathode wird der

Strom eingeschaltet und auf 4 Ampère dauernd gehalten. Von Stunde zu Stunde wird der aus der Versuchszelle und dem Gascoulometer in gleichen Zeiten entwickelte Wasserstoff in den beiden Gasfangerohren aufgefangen. Man verfährt hierbei in derselben Weise, wie es sich bei der Chloralkali-Elektrolyse (S. 134) beschrieben findet, indem man die äußeren Enden der Gasentbindungsrohre gleichzeitig unter die mit Wasser gefüllten Fangrohre bringt, und nachdem sich etwa 100 ccm Coulometergas angesammelt haben, gleichzeitig wieder darunter hinwegzieht. Diese in gleichen Zeiten entwickelten Wasserstoffmengen werden nacheinander in eine Hempelsche Meßbürette[1] übergeführt und die Volumina, nachdem man sie unter Atmosphärendruck gebracht hat, abgelesen. Bequemer noch benutzt man die in Fig. 13a Seite 238 gezeichneten Gasfangrohre, bei denen man durch entsprechende Drehung von unten angebrachten Glashähnen die Gase auffangen und dann mit dem Niveaurohr verbinden kann, weil man dann die Gase nicht erst in eine Meßbürette überzuführen braucht. Die Stromausbeute an Reduktionsprodukten läßt sich dann leicht für die Zeitspanne, welche zum Auffangen der Gase nötig war, berechnen. Ist das Volumen des Coulometergases $= x$, des Zellengases $= y$, dann beträgt dieselbe $\frac{100\,(x-y)}{x}$ %.

Die zu den verschiedenen Zeiten nach Beginn der Elektrolyse ermittelten prozentischen Ausbeuten stellt man nebst den gleichzeitig am Voltmeter abgelesenen Werten der Klemmspannung in einer Übersicht zusammen. — Der Versuch wird so lange fortgesetzt, bis die aus beiden Zellen entwickelten Gasvolumina angenähert gleich, also die Ausbeute Null ist (ca. 5 Stunden). Darauf erfolgt Wägung der Coulometerkathode.

Die farblose, klare Kathodenflüssigkeit wird unter guter Kühlung mit festem Kali neutralisiert, mit überschüssigem Kaliumkarbonat versetzt und das Ganze im kochenden Wasserbad destilliert. Es geht eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche bei nochmaliger Destillation ein bei 80° und 81° siedendes Destillat von Isopropylalkohol liefert.

Nach $(CH_3)_2CO + 2H^{\cdot} - 2F = (CH_3)_2CHOH$

brauchen 58 g Aceton $2 \times 26.86 = 53{,}72$ Ampèrestunden $= 63{,}6$ g Kupfer, um 60 g Isopropylalkohol zu bilden, woraus die Strom- und Materialausbeute zu berechnen ist.

Versuch 58 mit Platinkathode.

In der Versuchszelle Fig. 63 ist das Quecksilber durch eine Kreisscheibe aus Platin ersetzt, welche den Boden des Gefäßes ungefähr

[1] W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig 1900) 30.

bedeckt und an einer Stelle der Peripherie einen angeschweißten Platindraht besitzt. Dieser, der Stromzuleitung dienend, ist in ein Glasrohr *z* eingeschmolzen und vermöge dieses durch den Stopfen *k*, gasdicht geführt. — Die Füllung der Zelle, die Schaltung und Versuchsanordnung ist genau wie bei Versuch 57 (S. 198); nur das Kupfercoulometer wird fortgelassen. Der Strom wird mit 4 Ampère unter zeitweiligem Vergleich des in gleichen Zeiten entwickelten Zellen- und Wasserstoffcoulometergases nur so lange fließen gelassen, bis man sich von dem Unterschied in dem Reduktionsbetrag und der Klemmspannuug gegenüber Versuch 57 überzeugt hat, der durch entsprechende übersichtliche Zusammenstellung der Resultate am deutlichsten wird.

Erläuterung. Das Aceton gehört zu den Stoffen, welche schwer reduzierbar sind, d. h. zu ihrer Reduktion an der Kathode Wasserstoff von hoher, freier Energie bedürfen. Die freie Energie des kathodisch gebildeten Wasserstoffs ist nun um so größer, je kathodischer das Elektrodenpotential ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Potential von Elektroden aus verschiedenem Material bei Wasserstoffentwicklung mit gleicher Stromdichte ein verschiedenes ist. Diejenigen, bei denen es hoch liegt, nennt man Metalle mit hoher Überspannung, und zu diesen gehört in erster Linie das Quecksilber, während das Platin ein Metall mit geringer Überspannung ist. Dementsprechend hält sich auch die Reduktion des Acetons an Platinkathoden in bescheidenen Grenzen, weil hier die freie Energie des Wasserstoffs nicht hinreicht, während sie am Quecksilber einen bedeutenden Umfang annimmt. Wir lernen hieraus, daß für das Stattfinden oder Nichtstattfinden einer Reduktion das Elektrodenmaterial unter Umständen von maßgeblicher Bedeutung sein kann. Aber nicht nur für den Eintritt oder den Umfang der Reduktion überhaupt ist das Elektrodenmaterial in vielen Fällen bestimmend, sondern auch für den Verlauf derselben, d. h. für die Natur der entstehenden Reduktionsprodukte. Auch für diesen Fall ist das Aceton ein gutes Beispiel. Denn während an Bleikathoden Gemenge von Pinakon und Alkohol erhalten werden, führt die Reduktion am Quecksilber ausschließlich zum Isopropylalkohol. Bei Versuch 57 handelte es sich darum, diesen Prozeß vollständig durchzuführen; einen Anhalt dafür, daß alles Aceton reduziert ist, haben wir, wenigstens dann, wenn an der Kathode überhaupt Reduktion stattfindet, in der Gasanalyse vor uns.

In dem vorliegenden Falle, wo die Trennung des Ausgangs- und Endproduktes Schwierigkeiten bereitet, sind wir auch gezwungen, die Elektrolyse bis zum Aufbrauch des ersteren durchzuführen, was aber

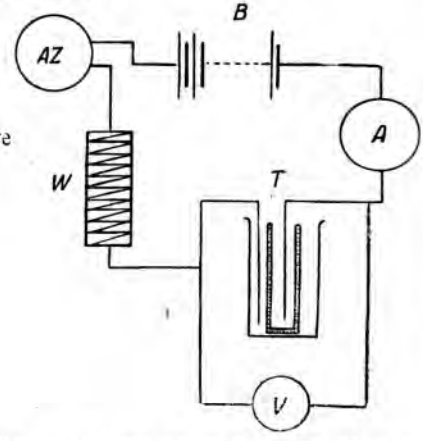
gleichzeitig eine schlechte mittlere Stromausbeute im Gefolge hat. Denn die zeitliche Ausbeute muß ja, wenn die Stromstärke konstant gehalten wird, in dem Maße geringer werden, wie die Konzentration des Ausgangsproduktes abnimmt. Die hierbei notwendig werdende Vergeudung an elektrischer Energie kann aber leicht in Kauf genommen werden, wenn ihr Wert im Vergleich zu dem der entstehenden Produkte gering ist.

4. Aufgabe. Reduktion von Nitrobenzol. (F. 13, 2 d.)

Vorbemerkung. Bei der chemischen Reduktion der aromatischen Nitrokörper kann man je nach der Natur des Reduktionsmittels und des Mediums, in dem die Reaktion vollzogen wird, zu verschiedenen Verbindungen gelangen. In einfacherer Weise läßt sich eine Reihe dieser durch elektrolytische Reduktion darstellen. Hierbei spielt nun auch das Medium, d. h. die Zusammensetzung des Elektrolyten und ferner das Elektrodenmaterial für die Natur der entstehenden Produkte eine maßgebliche Rolle. Erst die Verfolgung der elektrolytischen Vorgänge hat den Mechanismus auch der rein chemischen Reduktion aufgeklärt.

Versuch 59. Azobenzol aus Nitrobenzol.*

Schaltungsskizze 27.



B Stromquelle 12—14 Volt
AZ Ampèrestundenzähler für 20 Ampère (S. 24)
A Ampèremeter 2 bis 20 Ampère
V Voltmeter 2 bis 10 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
T Elektrolytischer Trog Fig. 64.

In einem hohen Becherglas *f* Fig. 64 (22 cm hoch, 8 cm im Durchmesser) steht ein poröses Tondiaphragma *d* (18 cm hoch, 6 cm Durchmesser, 5 mm Wandstärke). Die Herstellung der Kathode *b* geschieht folgendermaßen: Man schneidet ein Stück Nickeldrahtnetz (225 Maschen pro qcm), das aus möglichst feinem (0,1 mm) Draht besteht, von der Länge der Höhe der Tonzelle und etwas größerer Breite als dem Umfang

der Zelle. Dieses wickelt man fest um die Tonzelle herum und flicht die übereinanderliegenden Enden mit einem starken Nickeldraht (4 mm) *z* zusammen. Der Draht muß entsprechend lang und so eingesteckt sein, daß ein beträchtliches Ende zwecks Anbringen der Stromzuleitung nach der Seite der Zellenöffnung herausragt. Nun zieht man Draht und Zelle etwa 2 cm aus dem Drahtnetzzylinder nach der Seite der Zellenöffnung heraus und biegt das unten überstehende Netz um den Zellenboden herum. Man erreicht damit den Vorteil, daß beim Einsetzen der Zelle in das Becherglas der Boden des letzteren nicht so leicht durchgestoßen wird. — Zwecks Anfertigung der Anode schneidet man aus einem ca. 1 mm dicken Bleiblech ein Stück von der Breite des Tonzellenumfangs und der Länge der Dreiviertelhöhe der Zelle so heraus, daß eine 1 cm breite genügend lange Lasche für die Stromzuführung verbleibt. — Dieses Stück wird zu einem Zylinder derart gerollt, daß es sich leicht in die Tonzelle stellen läßt.

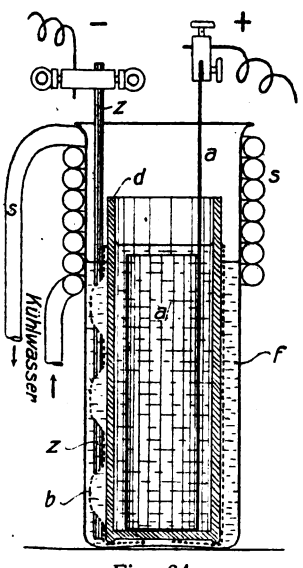


Fig. 64

Außen um das Becherglas *f* wickelt man, von dem oberen umgebogenen Rand beginnend, in mehreren Windungen einen nicht zu dünnwandigen Gummischlauch *s* (0.3 cm Wandstärke 1 cm äußerer Durchmesser), bis etwa $^1/_3$ des Gefäßes damit bedeckt ist. Der Schlauch wird in dieser Lage dadurch gehalten, daß man an zwei gegenüberliegenden Stellen die einzelnen Windungen mit einer Schnur umflicht.

Der Anolyt, gesättigte Sodalösung, wird in die Tonzelle gefüllt. Man achte darauf, daß die Lösung wirklich gesättigt ist, weil anderenfalls der Übelstand auftritt, daß man später nur unter Aufwendung einer beträchtlichen Spannung die anfängliche Stromstärke aufrechterhalten kann, was zu einer unzulässigen Erhitzung des Bades Veranlassung gibt.

Der Katholyt, eine Lösung von 20 g Nitrobenzol und 5 g kristallisiertem (oder 3 g geschmolzenem) Natriumacetat in 200 ccm 70%-igem Alkohol, kommt in den Raum zwischen Becherwand und Zelle.

Man halte bereit 50 ccm Wasser, mit schwefliger Säure gesättigt.

Anolyt und Katholyt fülle man ca. 70° heiß ein. Von der Sodalösung wird so viel genommen, daß ihr Niveau etwas höher zu stehen

kommt als dasjenige der Nitrobenzollösung. Zweckmäßig ist es, die Tonzelle vor Beginn des Versuches mit Sodalösung gefüllt einige Zeit stehen zu lassen, damit die Poren sich füllen.

Man bringt nun den Kühlschlauch mit der Wasserleitung in Verbindung und notiert den Stand des Ampèrestundenzählers. Der Strom wird eingeschaltet und auf 16 bis 20 Ampère gestellt und so lange konstant gehalten, bis der Zähler den Durchgang der für die Reduktion des angewandten Nitrobenzols zu Azobenzol theoretisch notwendigen Strommenge anzeigt. Gleichung 1) unten. — Von diesem Moment ab mäßigt man den Strom auf den vierten Teil seiner bisherigen Stärke und schaltet ihn nach 5 Minuten aus. Jetzt nimmt man die Tonzelle heraus, gießt die Kathodenlösung in einen Erlenmeyer und leitet $^1/_4$ Stunde Luft hindurch, um gebildetes Hydrazobenzol zu Azobenzol zu oxydieren. — Wenn die Lösungen heiß eingefüllt wurden, so genügt die Stromwärme, um während der Elektrolyse die Lösung in schwachem Sieden zu erhalten.

Der verdampfende Alkohol wird zum großen Teil durch die Kühlung wieder kondensiert. Es ist in jedem Falle gut, den anfänglichen Stand der Kathodenlösung zu markieren und durch Zugabe von 96%igem Alkohol während der Elektrolyse aufrecht zu erhalten. Denn wenn aus irgendeinem Grunde die Stromwärme zu beträchtlich wird, und dadurch der Alkohol zu schnell verdampft, kann es vorkommen, daß ein Teil des Nitrobenzols sich ausscheidet und sich der Reduktion entzieht.

Der größte Teil des Azobenzols ist nach beendigtem Durchleiten der Luft rein auskristallisiert. Man saugt ihn auf einem Büchnertrichter ab und trocknet zwischen Fließpapier. Eine zweite Portion wird aus der Mutterlauge durch Verdünnen mit Wasser gewonnen. Sollte sich diese ölig ausscheiden, so impfe man mit einem Kristall. Dieses zweite Produkt wird nach dem Abfiltrieren aus wenig Petroläther umkristallisiert, dem ersten zugefügt und mit diesem gewogen.

Nach der Gleichung

1) $2\,C_6H_5NO_2 + 8\,H^{\cdot} - 8\,F = C_6H_5N{=}NC_6H_5 + 4\,H_2O$

brauchen 246 g Nitrobenzol 8 F oder $8 \times 26{,}86 = 214.88$ Ampèrestunden zur Reduktion zu 182 g Azobenzol. Fast genau nach Aufwendung der für 20 g Nitrobenzol theoretisch benötigten Strommenge tritt denn auch an der Nickelkathode die Wasserstoffentwicklung auf.

Man berechne die Stromausbeute und auch die Materialausbeute, d. h. wie viel Prozente des angewandten Nitrobenzols in Azobenzol umgewandelt wurden.

Versuch 60. Hydrazobenzol aus Azobenzol bzw. Nitrobenzol.*

Schaltung und elektrolytischer Trog wie Versuch 59.

Genau wie dort wird hier zunächst mit 16 bis 20 Ampère durch den Elektrolyten gleicher Zusammensetzung eine Strommenge gesandt, welche theoretisch zur Reduktion des angewandten Nitrobenzols zu Azobenzol nach Gleichung 1) (S. 204) nötig ist. Dann wird die Stromstärke auf den vierten Teil reduziert und mit dieser der Versuch so lange fortgesetzt, bis die alles in allem aufgewendete Strommenge genügt, um nach Gleichung 2) das Nitrobenzol in Hydrazobenzol überzuführen. Am Schlusse dieses zweiten Stadiums der Elektrolyse findet eine mäßige Wasserstoffentwickelung statt, und die rote Lösung wird mehr und mehr hell. Nach

$$2)\ 2\,C_6H_5NO_2 + 10\,H^{\cdot} - 10\,F = C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5 + 4\,H_2O$$

bedürfen 246 g Nitrobenzol $10\ F = 10 \times 26.86 = 268{,}6$ Ampèrestunden zur vollständigen Reduktion zu Hydrazobenzol. Da indessen im zweiten Stadium der Elektrolyse nicht der gesamte Strom zur Reduktion verwendet wird, indem, wie erwähnt, nebenher gasförmiger Wasserstoff entsteht, genügt diese Strommenge nicht. Deshalb wird nach Aufwendung derselben noch eine weitere halbe Ampèrestunde mit etwa 2 Ampère durchgesandt und um die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs auf das gebildete Hydrazobenzol zu mäßigen, gleichzeitig durch Einstellen des Becherglases in kaltes Wasser der Elektrolyt gekühlt, wobei das Hydrazobenzol auskristallisiert.

Nach Ausschaltung des Stromes und Entfernung der Tonzelle wird der Inhalt des Becherglases auf einem Büchnertrichter rasch abgesaugt, mit wenig[1] wässriger, schwefliger Säure gewaschen, mit Alkohol und dann mit Petroläther gedeckt und getrocknet.

Man bedient sich hierbei einer großen Saugflasche, in welche man zuvor ca. 200 ccm Wasser und einige Tropfen Schwefelammoniumlösung füllt. Indem die Mutterlauge auf diese Weise verdünnt wird, fällt eine zweite Portion Hydrazobenzol aus, die in derselben Weise isoliert wird. — Das gesammelte Hydrazobenzol wird gewogen und Strom- und Materialausbeute bestimmt.

Erläuterung. Die rein elektrolytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper erfolgt stets in der Weise, daß sich zunächst

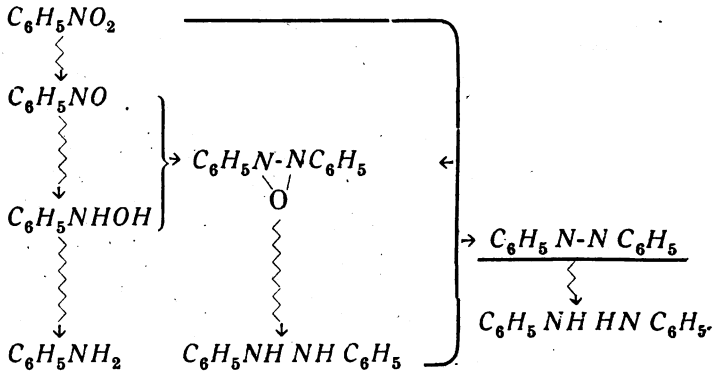
[1] Man darf nicht so viel schweflige Säure nehmen, daß saure Reaktion auftritt da sonst eine Umwandlung in Benzidinsulfat stattfindet.

die Nitrosoverbindung, dann das Hydroxylamin und schließlich das Amin bildet, also nach

$$RNO_2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2.$$

Sämtliche anderen Reduktionsprodukte, welche bei der Elektrolyse an der Kathode auftreten, verdanken ihre Entstehung einer rein chemischen Reaktion zwischen jenen primären Produkten, sind also als sekundäre zu bezeichnen. Letztere sind aber durchaus nicht immer gleich, sondern verschieden, je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten (vor allen Dingen, ob derselbe sauer oder alkalisch ist) und je nach dem Kathodenmaterial usw.

Bei unseren Versuchen sind wir von einem neutralen Katholyten ausgegangen. Da ein Diaphragma verwendet wurde, so wird derselbe während des Stromflusses alkalisch. In alkalischen Lösungen werden nun die bei der Elektrolyse des Nitrobenzols stattfindenden Vorgänge durch folgendes Schema überblickt.



Ein $\rightsquigarrow$ zeigt von einem Stoff zu demjenigen, der durch elektrolytische Reduktion aus ihm entsteht, ein $\rightarrow$ zeigt von den beiden Stoffen auf den oder die Stoffe, welche aus ihnen durch rein chemische Reaktion gebildet werden.

Danach wird hier zunächst Nitrobenzol elektrolytisch zu Nitrosobenzol reduziert. Dieses aber, als außerordentlich leicht reduzierbarer Stoff, wird sofort durch den Strom in Phenylhydroxylamin verwandelt. Weiter geht die elektrolytische Reduktion unter den Bedingungen der Vers. 59 und 60 nicht. Wenn trotzdem letzteres nicht als Endprodukt erscheint, so rührt das daher, daß es, noch ehe es in meßbarer Konzentration auftritt, mit dem Nitrosobenzol nach

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{N\text{-}N}C_6H_5 + H_2O$$

chemisch reagiert. Das gebildete Azoxybenzol wird sofort vom Strom zu Hydrazobenzol reduziert. Aber auch dieses erscheint zunächst nicht, weil es, solange noch intaktes Nitrobenzol vorhanden ist, mit diesem nach

$$3\,C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2 \rightarrow 3\,C_6H_5N{=}NC_6H_5$$
$$+ C_6H_5\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{N\text{-}N}C_6H_5 + 3\,H_2O$$

chemisch reagiert. Das hierbei zurückgebildete Azoxybenzol wird wieder vom Strom zu Hydrazobenzol reduziert, das seinerseits wieder mit Nitrobenzol in Reaktion tritt, so daß es sich in Summa um folgende Reaktion handelt:

$$2\,C_6H_5NH\text{-}HNC_6H_5 + 2\,C_6H_5NO_2 + 4\,H^{\cdot} - 4\,F = 3\,C_6H_5N{=}NC_6H_5.$$

Solange also noch unverändertes Nitrobenzol im Elektrolyten vorhanden ist, entsteht Azobenzol; erst nachdem es aufgebraucht ist, wird letzteres elektrolytisch zu Hydrazobenzol reduziert.

Versuch 61. Azoxybenzol aus Nitrobenzol.

Vorbemerkung. Das durch die chemische Reaktion aus den primären Reduktionsprodukten, dem Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildete Azoxybenzol unterliegt der weiteren Reduktion zum Hydrazobenzol und den sich anknüpfenden, zum Azobenzol führenden Reaktionen nur dann merklich, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, daß es in Lösung bleibt und damit in beträchtlicher Konzentration auftritt. Diese Möglichkeit ist bei den voraufgehenden Versuchen 59 und 60 durch die Gegenwart des Alkohols gegeben. Läßt man diesen jedoch fort, so kann man unter geeigneten Bedingungen durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols auch Azoxybenzol erhalten.

Ausführung. Schaltungsskizze 27 (S. 202).

B Stromquelle 12—14 Volt
AZ Ampèrestundenzähler (S. 25)
A Ampèremeter 1 bis Ampère
V Voltmeter 0 bis 5 Volt
W Regulierwiderstand (S. 31)
T Elektrolytischer Trog Fig. 65.

In einem zylindrischen Batterieglas *g* Fig. 65 (Höhe 16 cm, Durchmesser 10 cm) steht eine poröse Tonzelle *d* von ca. 400 ccm Fassungsvermögen (Höhe 20 cm, Durchmesser 6 cm, Wandstärke 4 mm). Außer-

halb der letzteren befindet sich ein zu einem Zylinder gebogenes Bleiblech *a* (10 cm hoch, 22 cm breit) mit Stromzuführungslasche, welches als Anode dient. Die Kathode *b* soll hier zugleich als Rührer dienen; sie wird in folgender Weise hergestellt:

Zwei gleiche, aus einem feinmaschigen Nickeldrahtnetz geschnittene, 6×9 qcm große Stücke werden aufeinander gelegt, so daß sie sich decken. Nun flicht man sie mit einem starken Nickeldraht *z* längs der Verbindungslinie der Mitten der Schmalseiten zusammen und biegt dann die 4 Flügel so auseinander, daß sie aufeinander senkrecht stehen. Zur Erhöhung der Festigkeit werden die Längsränder der Netze bis auf 4 cm Breite umgeschlagen. Der Draht *z* wird an der einen Schmalseite der Drahtnetzstücke ein kurzes Stück rechtwinklig umgebogen, an der anderen ragt er ein beträchtliches Stück heraus. Dieses wird durch die Metallhülse *m* eines Wittschen Rührerhalters *r* geschoben und oben vermittels eines durchbohrten Gummistopfens *k* in dem Holzröllchen *h* festgehalten. Auf den herausragenden Teil des Gummistopfens *k* wird ein 1,5 bis 2 cm weites, ca. 4 cm langes Glasrohrstück *i* aufgeschoben, welches zur Aufnahme von Quecksilber bestimmt ist; damit dieses bei der Rotation nicht herausgeschleudert wird, ist das Glasrohr am oberen Rand allseitig nach innen umgebogen.

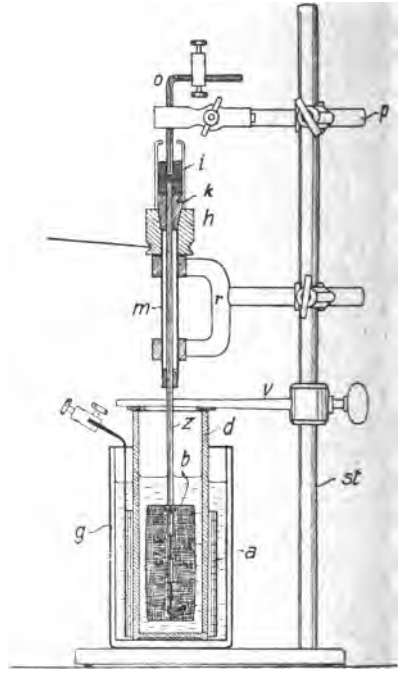


Fig. 65

Diese Kathode wird in die Tonzelle hineingebracht und letztere von oben vermittels einer am Rührstativ *st* befestigten Gabel *v* (Filtriergabel) auf den Boden des Batterieglases *g* angedrückt und in der richtigen Lage gehalten, derart, daß die Rührelektrode sich vollständig frei bewegen kann. Die Stromzuleitung zu *b* erfolgt durch einen starken Kupferdraht, der von der Klemme *p* gehalten wird und in das Quecksilber eintaucht.

Anolyt: Gesättigte Lösung von Natriumsulfat, schwach mit Schwefelsäure angesäuert.

Katholyt: 240 g 2,5%-ige Natronlauge + 30 g Nitrobenzol (in die Tonzelle).

Nach Zusammenstellung der Apparate gemäß der Zeichnung und nach Füllung der Gefäße wird der Rührer in Bewegung (s. Seite 38) gesetzt, der Stand des Zählers abgelesen, der Strom eingeschaltet und auf 5 Ampère gehalten. Es herrscht dann eine D_K von ungefähr 0.035 Ampère/qcm. Die Rührung soll eine möglichst energische sein. Natürlich darf man nicht so weit gehen, daß die Flüssigkeit aus der Tonzelle herausgeschleudert wird.

Nachdem etwa 21 Ampèrestunden aufgewendet sind, wird der Strom unterbrochen und der Zählerstand abgelesen. Den Inhalt der Tonzelle gießt man in einen Kolben und destilliert mit Wasserdampf so lange, bis nur noch ganz wenig Nitrobenzolgeruch im Destillat wahrnehmbar ist. Das zurückbleibende Öl wird mit kaltem Wasser gewaschen — wobei es erstarrt —, aus Petroläther umkristallisiert, gewogen und Strom- und Materialausbeute bestimmt.

Nach

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H^{\cdot} - 6\,F = 3\,H_2O + C_6H_5\underset{\underset{O}{|\,|}}{N\text{-}N}C_6H_5$$

werden zur Reduktion von 246 g Nitrobenzol zu 198 g Azoxybenzol $6 \times 26{,}86 = 161.16$ Ampèrestunden gebraucht.

Versuch 62. Hydrazobenzol aus Azoxybenzol.

Vorbemerkung. Nach dem Schema auf Seite 190 bildet sich bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung durch sekundäre chemische Einwirkung der primären Stoffe Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamim aufeinander Azoxybenzol. In der Tat konnten wir letzteres in Versuch 61 aus Nitrobenzol darstellen, wenn wir durch Abwesenheit des lösenden Alkohols dafür sorgten, daß es sofort nach seiner Entstehung sich ausschied und sich dadurch der weiteren Einwirkung entzog.

Bei der nach Art des Versuchs 59 durchgeführten elektrolytischen Reduktion muß in derselben Weise Azoxybenzol gebildet werden. Daß es hierbei aber nicht in Substanz erscheint, wurde darauf zurückgeführt, daß es der anwesende Alkohol in Lösung hält und der kathodischen Reduktion zur Verfügung stellt, und behauptet, daß diese zum Hydrazobenzol führt. Da nun, wenigstens so lange noch Nitrobenzol vorhanden ist, ausschließlich Azobenzol entsteht, so ist an sich zweierlei denkbar. Entweder das Azobenzol bildet sich rein chemisch durch Einwirkung des durch elektrolytische Reduktion des Azoxybenzols ent-

standenen Hydrazobenzols auf Nitrobenzol — eine Ansicht, die oben vertreten wurde — oder das Azoxybenzol wird direkt zu Azobenzol durch den Strom reduziert. Daß nur die erste Ansicht den Tatsachen gerecht wird, zeigt der folgende Versuch; er lehrt, daß wenn man vom Azoxybenzol ausgeht und dieses in alkoholisch-alkalischer Lösung elektrolytisch reduziert, nur Hydrazobenzol und kein Azobenzol erhalten wird.

Ausführung. Schaltungsskizze 27 (S. 202)

B Stromquelle 12—14 Volt
AZ Kupfercoulometer (S. 21)
W Regulierwiderstand (S. 31)
A Ampèremeter 0 bis 1 Ampère
T Elektrolytischer Trog.

T ist ein etwa 200 ccm fassendes Becherglas. In dieses wird eine Winklersche Platindrahtnetzelektrode und in diese wieder eine kleine poröse Tonzelle gestellt. Die Dimensionen der letzteren wählt man so, daß, wenn man außen 90 ccm Flüssigkeit eingießt, die Netzelektrode in diese untertaucht. In der Zelle steht ein kleiner Eisenblechzylinder mit Zuführungslasche, der die Anode bildet, in einer wässrigen Lösung von Natronhydrat (50 g Wasser, 40 g NaOH). Der außen befindliche Katholyt besteht aus 80 g Alkohol, 6 ccm dieser Natronlauge und 2 g Azoxybenzol. — Nach Einsetzen der gewogenen Kupfercoulometerkathode wird der Strom mit einer Stärke von 0,2 Ampère so lange fließen gelassen, daß er ausreichte, um die 2 g Azoxybenzol in Azobenzol überzuführen. Nach dieser Zeit wird unterbrochen und die Coulometerkathode zurückgewogen.

Das gebildete Hydrazobenzol wird nun in Benzidin umgewandelt. Dazu wird der Katholyt sofort mit konzentrierter Salzsäure behandelt, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und die Flüssigkeit sich selbst überlassen. Das dabei ausgeschiedene unveränderte Azoxybenzol wird abfiltriert, das saure Filtrat mit Äther ausgezogen, wobei der Rest des Azoxybenzols erhalten wird. Die verbleibende wässrige Lösung wird eingeengt, alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Benzidin abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Stromausbeute wird bestimmt (ca. 80%), und man überzeugt sich, daß die Materialausbeute etwa der Umwandlung der Hälfte des Azoxybenzols entspricht, während die andere Hälfte unverändert blieb.

Das rührt daher, daß wir nur eine solche Strommenge angewandt haben, die ausreicht, um das in Arbeit genommene Azoxybenzol restlos zu Azobenzol zu reduzieren, indessen nur genügt, um es zur Hälfte in

Hydrazobenzol zu verwandeln; die Reduktion Azoxybenzol → Hydrazobenzol verlangt eben die doppelte Strommenge der Reduktion Azoxybenzol → Azobenzol.

Versuch 63. β-Phenylhydroxylamin aus Nitrobenzol.

Vorbemerkung. Wie schon bei der Darstellung des Azo- und Hydrazobenzols erwähnt wurde, erfolgt die Reduktion des Nitrobenzols durch den Strom sehr schnell zu Nitrosobenzol und weiter zu Phenylhydroxylamin. Die Weiterreduktion des letzteren zu Anilin geht an Platin- oder Nickelkathoden nicht mit genügender Geschwindigkeit vor sich. Viel schneller verläuft in alkalischer Lösung seine chemische Reaktion mit Nitrosobenzol zu Azoxybenzol, in saurer seine Umwandlung in *p*-Amidophenol (in salzsaurer zu *p*-Chloranilin), so daß diese hier dominieren. Während so das Phenylhydroxylamin gegen Alkalien und Säuren sehr empfindlich ist, ist es in Lösungen, welche eine sehr kleine OH'- resp. $H^{\cdot}$ konzentration aufweisen, verhältnismäßig beständig. Diese Tatsache im Verein mit der der geringen Reduzierbarkeit dieses Stoffes an Platinkathoden macht es möglich, ihn in Substanz zu erhalten, wenn man das Nitrobenzol in ammoniakalischer Chlorammoniumlösung der elektrischen Reduktion unterzieht.

Ausführung. Schaltungsskizze 27 (S. 202).

Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie bei Versuch 62, (S. 210). Nur wird hier ein Ampèremeter bis 5 Ampère verwendet.

Elektrolytischer Trog: Eine als Kathodenraum dienende poröse Tonzelle (5 cm Durchmesser, 12 cm Höhe) wird in ein etwa 1 Liter fassendes Becherglas gestellt, und mit 140 ccm einer Lösung von 60 ccm Ammoniak (spezifisches Gewicht 0.91), 140 ccm Alkohol und 10 g Chlorammonium beschickt, während außerhalb eine solche von 200 g Ammoniumsulfat in 600 g Wasser (Anolyt) gegeben wird. In dem Katholyten werden noch 10 g Nitrobenzol gelöst.

Kathode ist eine Winklersche Platindrahtnetzelektrode von 55 qcm Oberfläche, Anode ein zylindrisches Platinblech, welches um die Zelle herumgebogen wird. Sowohl in den Kathoden- wie in den Anodenraum sind gut wirkende gläserne Kühlschlangen eingesetzt, welche beim Durchfluß von Leitungswasser die Temperatur auf etwa 12° halten sollen.

Nach Einsetzen der gewogenen Kathode des Kupfercoulometers wird die Elektrolyse mit der konstanten Stromstärke von 3,25 Ampère begonnen und $^5/_4$ Stunde aufrecht erhalten, indem gleichzeitig ein

durch den Katholyten tretender Strom von Wasserstoffgas die Rührung besorgt.

Nach Beendigung wird die Coulometerkathode gewogen, die gelbgefärbte Kathodenlösung in einem Scheidetrichter mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung flüchtig mit Wasser gewaschen und sodann der Äther verdampft. Der stark alkoholische Rückstand wird nun der Unbeständigkeit des Phenylhydroxylamins wegen in einer Wasserstoffatmosphäre unter starkem Minderdruck bis zur Erstarrung eingedampft, indem der Fraktionierkolben von außen mit lauwarmem Wasser angewärmt wird. Den Rückstand versetzt man mit Ligroin, welches das Hydroxylamin nicht auflöst, bringt die Masse auf ein Filter und wäscht mit Ligroin nach. Das Phenylhydroxylamin soll hierbei als weiße Substanz vom F. P. 79.8° zurückbleiben. Die Stromausbeute kann 40 % erreichen.

Außer dem Phenylhydroxylamin ist noch Azoxybenzol entstanden, welches man aus der Ligroinlösung gewinnen kann. Man macht dieselbe zu dem Ende alkalisch und treibt mit Wasserdampf das Ligroin und das unveränderte Nitrobenzol über. Der Rückstand wird mit $^1/_2$ Liter Wasser übergossen und sich selbst überlassen. Das Azoxybenzol, welches hierbei ausfällt, wird abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Stromausbeute an diesem Stoffe beträgt etwa 17—18 %.

Versuch 64. Anilin aus Nitrobenzol.*

Vorbemerkung. Die elektrolytische Weiterreduktion des β-Phenylhydroxylamins, welche wie hervorgehoben an Platin- und Nickelkathoden mit sehr geringer Geschwindigkeit verläuft, ist an Kathoden aus anderen Metallen, z. B. Zink, Blei, Zinn und Kupfer derart beschleunigt, daß es, noch ehe es Konzentrationen erlangt, in denen es die besprochenen Nebenreaktionen ausführen kann, bereits von dem kathodischen Wasserstoff in Anspruch genommen wird. Deshalb kann man an Kathoden aus solchen Metallen aus Nitrobenzol Anilin herstellen.

Ausführung. Schaltungsskizze 27 (S. 202).

Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie dort.

T Elektrolytischer Trog Fig. 66.

Anode *a*, Kathode *b* mit Zuleitung *z* und Tonzelle *d* wie bei Versuch 59 (S. 203, Fig. 64). Nur wird ein etwas weiteres Becherglas (Höhe 18 cm, Durchmesser 9 cm) verwendet, damit in dem Kathodenabteil, zwischen Glas- und Tonzellenwandung, ein Rührer *r* auf- und abgeführt werden kann. Diesen Rührer fertigt man aus einem langen

Nickeldraht oder Glasstab, indem man ihn zu einer bequem um die Tonzelle herumreichenden Schleife biegt und das verbleibende Ende senkrecht zur Ebene dieser emporrichtet. Die Tonzelle *d* erhält einen Korkstopfen *k* mit dem knieförmig gebogenen Gasableitungsrohr *i*. Durch einen Schlitz des Stopfens wird die Anodenlasche gesteckt und mit Paraffin gedichtet. Soweit die Tonzelle aus dem Katholyten herausragt, wird sie mit Isolierband *w* fest umwickelt. Das Rohr *i* wird durch Gummischlauch mit einem Absorptionsturm in Verbindung gesetzt (Fig. 52, *at* S. 155).

Anolyt (in die Tonzelle): 10 prozentige Schwefelsäure.

Katholyt: 20 g Nitrobenzol gelöst in 35 ccm Alkohol, 400 ccm 6%-ige Salzsäure, 1 g Zinnchlorür.

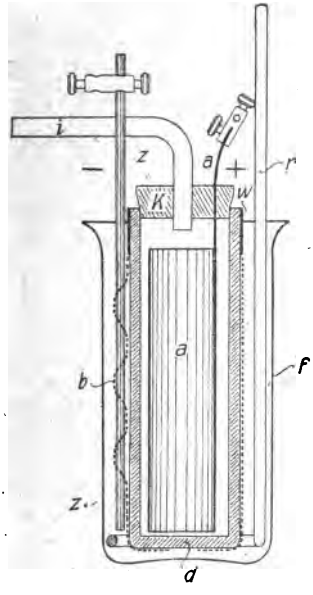


Fig. 66

Nach Ablesen des Zählerstandes wird der Strom eingeschaltet und auf 16 Ampère gehalten. Von Zeit zu Zeit, jedenfalls stets, wenn Wasserstoffentwickelung an der Kathode sichtbar wird, setzt man den Rührer in Gang, gegen Schluß möglichst häufig. Wenn die Lösungen kalt eingefüllt wurden, steigt die Temperatur auf 50 bis 60° C.

Nach Aufwendung von etwa $^2/_3$ der zur vollständigen Reduktion theoretisch notwendigen Strommenge wird der Strom auf 10 Ampère reduziert und der Rest der erforderlichen Strommenge eingeführt. Der Katholyt wird filtriert, der Alkohol abgedampft und nach dem Alkalischmachen mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen verdampft und das Anilin gewogen.

Nach: $C_6H_5NO_2 + 6\,H^{\cdot} - 6\,F = 2\,H_2O + C_6H_5NH_2$

gebrauchen 123 g Nitrobenzol $6 \times 26{,}86 = 161{,}16$ Ampèrestunden, um zu 93 g Anilin reduziert zu werden. Danach wird die Strom- und Materialausbeute berechnet.

Erläuterung. Die für die Anilinbildung an der Kathode günstigen Metalle sind besonders wirksam, wenn sie sich dort in fein verteiltem Zustand befinden. Deshalb haben wir bei unserem Versuche einen Zusatz von Zinnchlorür zum Elektrolyten gemacht, welcher bewirkt, daß der Strom schwammiges Zinn auf der Kathode fällt.

Obgleich wir als Anolyten Schwefelsäure benutzten, gelangen in ihn doch während der Elektrolyse durch Wanderung aus dem Kathodenraum Cl'-ionen und werden zu gasförmigem Chlor entladen. Wenn man die Öffnung der Tonzelle oder auch die Poren des aus der Flüssigkeit herausragenden Teils derselben nicht verschließt, so gelangt dieses zum Katholyten und bewirkt Oxydation des Anilins unter Bildung von braun und grün gefärbten Produkten. Das hergestellte Anilin enthält wenige Prozente Chloranilin.

E. SCHMELZFLÜSSIGE ELEKTROLYSE.

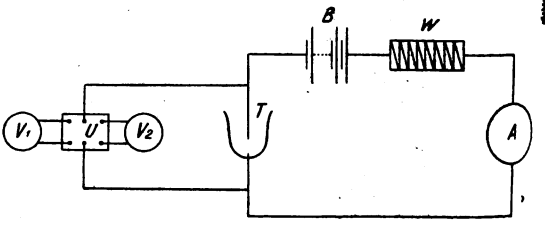
Vorbemerkung. Bei der schmelzflüssigen Elektrolyse brauchen wir wie bei der Elektrolyse wässriger Lösungen Gleichstrom niedriger Spannung, weil es sich auch dabei um elektrochemische Vorgänge handelt. Außer zur chemischen Arbeitsleistung wird aber ein Teil der elektrischen Energie, und zwar in der Regel der größere, benutzt, um die Wärme zu liefern, welche erforderlich ist, die Materialien zu schmelzen bzw. im Schmelzfluß zu erhalten, weshalb hier stärkere Ströme zur Anwendung kommen müssen als bei den bisherigen Versuchen. Um die hierfür nötigen stärkeren Kabel nicht zu lang wählen zu müssen, führt man Schmelzflußelektrolysen gleich den im Kapitel F zu besprechenden elektrothermischen Prozessen in einem Raum aus, der sich möglichst neben dem Maschinen- oder Akkumulatorenraum befindet, in dem gemäß der Beschreibung auf Seite 4 und 8 die große Schaltvorrichtung *S* angebracht ist. Da bei einer Reihe der hierher gehörigen Prozesse schädliche Gase entwickelt werden, so muß der Raum mit einer Abzugsvorrichtung ausgestattet sein.

*1. Aufgabe. Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid.**

Versuch 65.

Schaltungsskizze 28.

B Stromquelle 12—14 Volt
A Ampèremeter bis 200 Ampère
W Regulierwiderstand, (S. 30)
U Wippe, (S. 12)
V_1 Voltmeter 2 bis 10 Volt
V_2 Voltmeter 0 bis 3 Volt
T Elektrolysiergefäß, Fig. 67.



Das Elektrolysiergefäß *T* ist ein größerer Muthmannscher Ofen[1] (Fig. 67, Längsschnitt), der aus starkem Kupferblech angefertigt ist.

[1] Oberer lichter Durchmesser etwa 7,5 cm, Höhe 5,5 cm.

Er besteht aus dem oberen doppelwandigen weiteren Teil *a*, dem eigentlichen Elektrolysiergefäß, dessen Wandung durch Wasserzufuhr bei *i* und Wasserabfuhr bei i_1 gekühlt wird und dem zylindrischen einwandigen Ansatzstück *b*. In letzteres wird der 18 mm starke Stab *k* aus Acheson-Graphit durch Umwickeln mit Asbestschnur *d* eingedichtet. Vermittels einer durch das Stativ *f* gehaltenen Klemme *v* wird der Ofen bei *b* gefaßt. Das Stativ trägt auch die Stromzuleitungsschiene *s* für die untere Kohle, die Kathode. Die Anode *m*, welche dieselben Dimensionen wie die Kathode besitzt, wird von der Reguliervorrichtung *r* getragen, die ihrerseits an einem zweiten Stativ befestigt ist.

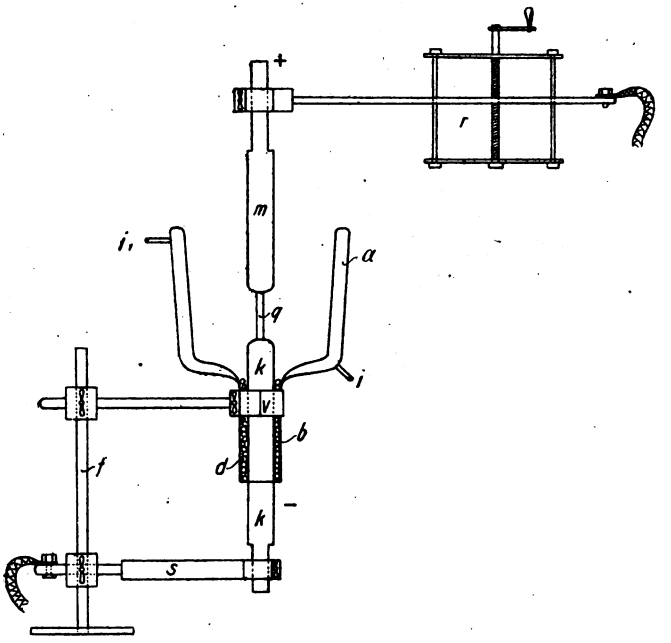


Fig. 67

Nachdem man die Anode an ihrem unteren Ende mit einigen Längsriefen versehen hat, welche das Entweichen des bei der Elektrolyse auftretenden Chlors erleichtern und dadurch das Auftreten stark spannungverbrauchender Gashäute nach Art des Leidenfrostschen Phänomens, das sogenannte Anodenphänomen, verhindern sollen, wird sie senkrecht über der Kathode eingestellt und nun zwischen beide — nach guter Reinigung ihrer Oberflächen — ein 35 mm langes und 8 mm dickes Stäbchen *q* von Acheson-Graphit festgeklemmt.

Man schmilzt nun in einem besonderen eisernen Tiegel über freiem Feuer zwecks Verdichtung eine größere Portion Bleichlorid, zerkleinert nach dem Erkalten den Schmelzkuchen und füllt damit den Muthmann-schen Ofen so weit, daß das Graphitstäbchen völlig bedeckt ist. Jetzt läßt man einen schwachen Strom des Kühlwassers an, schaltet einen Strom von 100 Ampère ein und sorgt durch Nachtragen von Schmelzgut dafür, daß das Glühstäbchen bedeckt bleibt. Nach 7 bis 10 Minuten ist der Ofen mit einer hinreichenden Menge der Schmelze erfüllt, und die Elektrolyse kann beginnen. Nachdem man den Kühlwasserfluß etwas verstärkt hat, wird die Anode ein wenig herausgeschraubt, das Glühstäbchen mit einem Porzellanspatel beiseite gestoßen und durch eine Zange entfernt. Sofort beginnt der elektrochemische Prozeß, der darin besteht, daß sich an der unteren Kohle Blei abscheidet, an der oberen Chlor entwickelt wird. Schnell stellt man vermittels des Regulierwiderstandes und durch Senken der Anode auf eine zwischen 80 und 100 Ampère liegende Stromstärke ein, die man möglichst während des ganzen Versuches konstant hält. Gleichzeitig notiert man die Zeit des Beginns der Elektrolyse. Die Anode soll etwa 2 cm tief in das Bad eintauchen. Damit das dauernd der Fall ist, muß von Zeit zu Zeit etwas Schmelzgut nachgetragen werden.

Nach einer halben Stunde unterbricht man den Strom durch Herausschrauben der Anode und läßt erkalten. Der Inhalt des Ofens kann dann vermittels der Kathode herausgestoßen werden. Das Blei wird vom Chlorid mechanisch getrennt und gewogen. Da nach

$$Pb^{\cdot\cdot} - 2\,F = Pb$$

26,86 Ampèrestunden 103,45 g Blei abzuscheiden vermögen, so ist, wenn x Ampèrestunden geflossen und y g Blei erhalten worden sind, die Stromausbeute

$$\frac{100 \cdot 26{,}86\,y}{103{,}45\,x}\,\%.$$

Erläuterung. Während der Elektrolyse wird das unempfindlichere Voltmeter V_1 eingeschaltet; es zeigt eine Spannung von 8 bis 10 Volt Unmittelbar nach dem Ausschalten des Stromes schließe man das empfindliche Voltmeter V_2 an; es wird eine Spannung von 1,3 Volt angeben, eine Größe, die der Zersetzungsspannung des Bleichlorides entspricht. Der Vergleich dieser beiden Spannungsablesungen zeigt uns, daß der weitaus größte Teil der elektrischen Energie zur Heizung, also für iw, aufgewendet wird.

Die während des Versuches aufrechterhaltene Wasserkühlung[1] bewirkt, daß die Innenwände des Ofens beständig mit einer Kruste festen Bleichlorides überzogen sind, sodaß die Elektrolyse des Schmelzflusses gewissermaßen in einem Gefäß aus festem Bleichlorid vorgenommen wird. Dieses hier benutzten Prinzipes wird man sich bei einer fabrikatorischen Durchführung nicht nur von schmelzflüssigen Elektrolysen, sondern auch von elektrothermischen Prozessen immer dann bedienen, wenn sich kein Gefäßmaterial finden läßt, welches auf die Dauer der Einwirkung des Schmelzgutes oder der erschmolzenen Stoffe widersteht

Man kann den Ofen an seinem Boden mit einem Abstichtubus versehen und diesen während des Versuches durch einen mit Asbestschnur umwickelten Glasstab verschließen, der es gestattet, das Blei flüssig abzuzapfen. So unerläßlich eine solche Vorrichtung für einen Dauerbetrieb ist, so ist doch hier von derselben abgesehen worden, weil lediglich die abgestochene Menge Blei bei einem kurz andauernden Versuch kein Urteil über die Stromausbeute zuläßt, indem verhältnismäßig viel Blei im Ofen zurückbleiben würde.

Es ist schließlich noch darauf hinzuweisen, daß der Versuch wegen des entwickelten Chlors unter einem gut wirkenden Abzug auszuführen ist.

2. *Aufgabe. Herstellung von Magnesium.*

Vorbemerkung. Als Ausgangsmaterial für die elektrolytische Herstellung des Magnesiums eignet sich nur seine Verbindung mit dem Chlor. Das Magnesiumchlorid erhält man aus seiner wässerigen Lösung stets kristallwasserhaltig, als $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Beim Erhitzen bis auf etwa 180° verliert es 4 H_2O; bei höherer Temperatur gehen die letzten Wassermoleküle nicht fort, ohne daß durch die Vorgänge $MgCl_2 + H_2O \rightleftarrows MgCl(OH) + HCl$, bzw. $MgCl(OH) \rightleftarrows MgO + HCl$ eine erhebliche Umwandlung in basisches Salz bzw. Oxyd eintritt. Dem kann man, wie die Gleichungen lehren, dadurch begegnen, daß man die Entwässerung in einem Strom von Salzsäuregas oder bei Gegenwart von Chlorammonium vornimmt, welches bei der Temperatur, bei welcher die Einwirkung des Wasserdampfes hervortritt, verdampft und dabei dissoziiert: $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$. Es bedarf, um diese Wirkung

[1] Die Kühlung ist gerade recht, wenn das Wasser beinahe siedend abläuft.

des Chlorammoniums zu sichern, davon mindestens 1 Mol auf 1 Mol $MgCl_2$. Zum Teil wirkt es hierbei wohl auch in dem Sinne, daß es die Temperatur der Entwässerung herabsetzt.

Letztere Funktion verrichtet nun auch das Chlorkalium. Deshalb, wie auch aus anderen, später zu nennenden Gründen, zieht man vor, an Stelle von reinem Chlormagnesium den Karnallit $KCl, MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ als Ausgangsmaterial für die Magnesiumdarstellung zu benutzen. Er schmilzt bei Atmosphärendruck unterhalb 160° zu einem Gemisch von KCl und $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, dessen weitere völlige Entwässerung bei wesentlich niederer Temperatur vor sich geht als die des reinen Magnesiumchloridhydrates. Verfährt man vorsichtig beim Erhitzen, so kann man ohne erhebliche Hydrolyse die Entwässerung durchführen.

Der Karnallit, sowohl der natürlich vorkommende wie auch der aus der Lösung des Rohkarnallits technisch auskristallisierte, enthält meist gewisse Mengen Magnesiumsulfat. Bei der schmelzflüssigen Elektrolyse setzt sich dieses mit Magnesium nach $Mg + MgSO_4 \rightarrow 2\,MgO + SO_2$ um, und die dabei entstehenden Häutchen von MgO verhindern die durch den Strom abgeschiedenen, im Elektrolyten herumschwimmenden kleinen Tröpfchen geschmolzenen Magnesiums, sich zu größeren Kugeln zu vereinigen. Da erst in solcher Gestalt das Magnesium aus der Schmelze zu gewinnen ist, muß man für die Elektrolyse den Karnallit von Sulfaten befreien. Dies geschieht dadurch, daß man nach geschehener Entwässerung das Salzgemisch auf Rotglut bringt und etwas Holzkohlenpulver, Sägespähne u. dgl. einrührt. Das Zusammenballen des abgeschiedenen Magnesiums unterstützt man noch besonders durch Zugabe von etwas Flußspat, der die Oberflächenspannung der Schmelze erheblich steigert und damit deren Sonderung vom geschmolzenen Metall sehr erleichtert.

Versuch 66.

Nach dem Gesagten muß der Elektrolyse eine sorgfältige Vorbereitung des Elektrolyten vorausgehen.

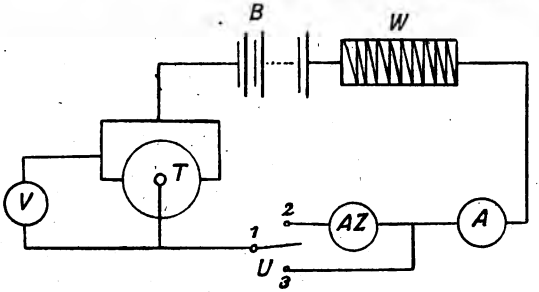
a) Die Entwässerung und Reinigung des Karnallits. Da der Rohkarnallit viel Chlornatrium enthält, welches durch Verminderung des spezifischen Gewichtes ein Aufsteigen des Magnesiums zur Anode und damit eine Verschlechterung der Stromausbeute bewirkt, benutzt man besser den durch einen Kristallisationsprozeß

gereinigten Salzdetfurter Karnallit, der zudem verhältnismäßig wenig Sulfat enthält. Man schmilzt zunächst etwa $1^1/_2$ kg desselben in einem eisernen Topfe ein. Dabei gibt die Schmelze reichlich Wasserdampf ab und wird allmählich wieder fest. Unter kräftigem Umrühren mit einem blanken eisernen oder einem starken Porzellanspatel führt man die anfängliche Schmelze in eine tunlichst trockene, bröckelige Masse über, die aus $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ besteht. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden hat man 1,2 kg derselben gewonnen, die man nach geringem Abkühlen in eine trockene, gut verschließbare Büchse füllt. Diese Maßnahme wird so oft wiederholt, bis man 2 bis 3 kg hat. Zur völligen Entwässerung trägt man sie in einen großen Graphittiegel ein und erhitzt diesen langsam im Kohlenfeuer. Das Salzgemisch schmilzt und gibt unter Aufschäumen noch weiter Wasser ab. Man muß daher den Tiegel nicht zu weit füllen, um ein Überschäumen zu verhindern. Ist die Masse niedergeschmolzen, so trägt man neues Material nach, bis der Tiegel größtenteils mit Schmelze gefüllt ist. Man fügt nun weiter 1—2 % von deren Gewicht an gepulvertem Flußspat hinzu und läßt die Temperatur des bedeckt gehaltenen Tiegelinhalts auf Rotglut steigen. Jetzt rührt man mit einem Stabe aus Acheson-Graphit etwa 10 g Holzkohlenpulver ein, läßt die Schmelze sich wieder klären, nimmt eine Probe heraus und untersucht sie auf Sulfat. Ist solches noch anwesend, so wiederholt man den Kohlenzusatz. Wenn alles Sulfat beseitigt und die Schmelze zur Klärung insgesamt etwa eine Stunde auf Rotglut geblieben ist, hebt man den Tiegel aus dem Ofen und gießt die Schmelze, erforderlichenfalls nach Entfernung etwa gebildeten Schaums von ihrer Oberfläche, vorsichtig von dem am Boden abgesetzten, Magnesiumoxyd enthaltenden Schlamme ab. Soll die Elektrolyse alsbald vorgenommen werden, so gießt man sofort in den Elektrolysiertiegel, anderenfalls auf ein gut abgeschmirgeltes Eisenblech, zerschlägt die annähernd erkaltete Masse und bewahrt sie in gut schließenden Büchsen bis zur Vornahme der Elektrolyse auf.

Um den Graphittiegel nach Weggießen des in ihm gebliebenen Schlammes zu späteren Versuchen wieder verwenden zu können, hebt man ihn unter Luftabschluß auf. Man stellt ihn dazu auf ein starkes Eisenblech, stülpt einen Emailletopf oder ein großes Becherglas über ihn und umgibt dessen unteren Rand mit einer dicken Schicht trockenen Sandes. Unterläßt man diese Maßnahme, so zieht das am Tiegel haftenbleibende Chlormagnesium Wasserdampf aus der Luft an; die entstehende Lösung durchdringt die Tiegelwände und beim Wiederanheizen werden diese zersprengt.

b) Die Elektrolyse des Karnallits.

Schaltungsskizze 29.



B Stromquelle 12 bis 14 Volt
W Regulierwiderstand (S. 29)
A Ampèremeter bis 200 Ampère
V Voltmeter bis 10 Volt
AZ Ampèrestundenzähler, 20 bis 200 Ampère (S. 24)
U Wippe (S. 12)
T Elektrolysiergefäß Fig. 68.

Zur Aufnahme des Elektrolyten und zugleich als Kathode dient der gußeiserne, etwa 10 cm hohe und 10 cm weite Topf *k*. Zum Zwecke der Stromzuführung erhält er unter seinem oberen Rande nach sorgsamem Blankfeilen der Eisenoberfläche zwei ihn je im Halbkreise umgebende Bänder aus 0,5—1,0 mm starkem Kupferblech *b b*. Durch zwei starke Klemmschrauben *s s* werden diese fest zusammengezogen und so an den Tiegel gepreßt. Mit der unteren Kante dieser Kupferbänder wird der Tiegel in zwei Schlitze des oberen Randes eines aus Eisenblech hergestellten, zylindrischen Ofens *c* gesetzt (Höhe etwa 36 cm, Durchmesser 14 cm). Dieser ist außen und innen mit Asbestpappe *a a* verkleidet und hat am unteren Rande mehrere Ausschnitte *i*, durch welche die Gaszuleitung zu den unter dem Tiegel aufzustellenden Brennern und die

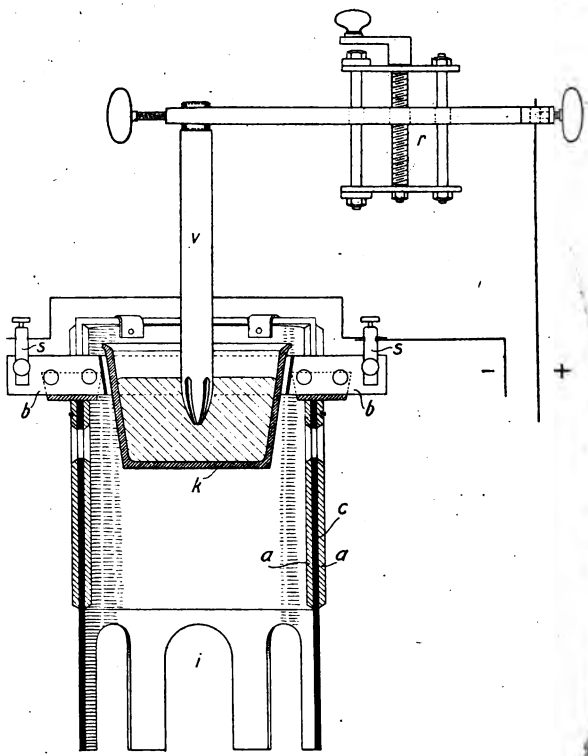


Fig. 68

Luftzufuhr für diese hindurchgeht. Man verwendet große Teclubrenner, deren Gaszuführung mit einem angelöteten Stück Bleirohr so weit verlängert ist, daß ihre Verbindung mit Gummischlauch sich außerhalb des Ofens befindet. Benutzt man alsbald die frisch entwässerte, noch schmelzflüssige Salzmasse, so hat man sie mit einem Brenner auf heller Rotglut bei 700—750° zu erhalten; muß aber das erkaltete Salz erst eingeschmolzen werden, so nimmt man hierfür einen zweiten Brenner zu Hilfe und hält den Tiegel natürlich während des Einschmelzens bedeckt. Der Ofen mit Tiegel wird mit Rücksicht auf die bei der Elektrolyse eintretende starke Chlorentwickelung unter einem gut ziehenden Abzuge aufgestellt.

Ist die Schmelze auf Rotglut gebracht, so senkt man den am unteren Ende gerieften, als Anode dienenden, etwa 25 mm starken Kohlenstab *v* mit Hilfe der Reguliervorrichtung *r* ein und schließt damit den durch den starken Regulierwiderstand *W* (*Schaltungsskizze*) und das Ampèremeter *A* gehenden Strom. An der Wippe *U* wird zunächst *1* mit *3* verbunden, so daß der Strom nicht durch den Zähler geht.

Die anfängliche Stromstärke soll 100 Ampère betragen. Dabei bedeckt sich zunächst der Elektrolyt mit feinblasigem Schaume, indem noch vorhandenes Wasser zerlegt wird. Nach einiger Zeit, meist 10—20 Minuten, erscheint der klarfließende Elektrolyt mit reiner Oberfläche, und große Blasen von Chlor entweichen an der Anode. Jetzt schaltet man durch Verbindung von *1* mit *2* an der Wippe *U* den Zähler *AZ* ein, reguliert den Strom auf 120 bis 130 Ampère, wobei die Klemmspannung etwa 8 Volt beträgt, und benutzt insgesamt 180 bis 200 Ampèrestunden auf je 1000 g Schmelze. Während der Elektrolyse beginnen, etwa $^1/_2$ Stunden nach Einschalten der größeren Stromstärke, einzelne Kugeln von Magnesium an die Oberfläche zu steigen, während der Hauptteil desselben am Boden und an den Wandungen des Tiegels verbleibt. Man schöpft die aufgestiegenen Kugeln, damit sie nicht an der Anode wieder verbrennen, mit einem aus dünnem Eisenblech gebogenen, an einem Glasstabe angedrahteten Löffelchen vorsichtig, ohne die Schmelze aufzurühren, heraus und sammelt sie in einem Eisenschälchen.

Zur Beendigung der Elektrolyse dreht man die Anode aus der Schmelze und rührt letztere, ohne den Brenner zu entfernen, mit einem vorgeheizten Glasstabe gut durch, um das Magnesium von den Tiegelwandungen zu entfernen, und die zahlreichen einzelnen Metalltröpfchen möglichst zu größeren Kugeln zu vereinigen, und schöpft diese, die man in der rotglühenden Schmelze gut sieht, so vollständig wie möglich

heraus. Die Schmelze gießt man dann auf ein mit aufgebogenem Rande versehenes Eisenblech, zerschlägt sie nach dem Erkalten und liest die zahlreichen in ihr noch verteilten Magnesiumkügelchen heraus. Man wäscht das erhaltene Magnesium mit Wasser und Alkohol, trocknet es schnell und bestimmt nach seinem Gewicht und den Angaben des Ampèrestundenzählers und Voltmeters Strom- und Energieausbeute. Will man das Magnesium zusammenschmelzen, so gelingt dies leicht in einem kleinen Graphittiegel, den man gut bedeckt hält mit Hilfe eines oder mehrerer großer Teclubrenner.

Erläuterung. Die Stromausbeute an Magnesium wird bei guter Durchführung dieser Arbeitsweise zu etwa 50—58 % gefunden. Die Verluste beruhen darauf, daß einerseits Teile des abgeschiedenen Magnesiums an der Anode wieder in Chlormagnesium übergehen, und daß andererseits in erheblichem Maße fein verteiltes Magnesium sich der mechanischen Abtrennung aus der Schmelze entzieht. Dieser Betrag ist für gleiche Schmelzmassen bei bestimmter Temperatur etwa der gleiche. Je weniger daher Strom auf diese angewandt wird, um so geringer ist die Ausbeute an gewinnbarem Magnesium. Die oben gegebene Vorschrift der Anwendung von 180—200 Ampèrestunden auf 1000 g Elektrolyt führt zu einer Aufarbeitung von etwa $^2/_3$ von deren Magnesiumgehalt. Darüber hinaus darf man nicht gehen ohne größere, wohl auf Mitabscheidung von Kalium beruhende Ausbeuteverluste. Will man mit besserer Stromausbeute arbeiten, so bleibt nur übrig, im Bade durch zeitweisen Zusatz von entwässertem Chlormagnesium einen konstanten Gehalt aufrecht zu erhalten. Bei solcher, über längere Zeit fortgesetzten Arbeitsweise kann die Stromausbeute an Magnesium leicht auf 75 % gesteigert werden. Nur reines Chlormagnesium zu benutzen, empfiehlt sich nicht, da sein Schmelzpunkt erst bei 708° liegt; auch seine Flüchtigkeit ist nicht unerheblich. Beides wird durch Chlorkalium herabgesetzt.

Wichtig für die Stromausbeute ist bei obiger Arbeitsweise auch die Innehaltung der richtigen Temperatur. Als untere Grenze gilt der Schmelzpunkt des Magnesiums, 638° C. Wird diese nicht erreicht, so scheidet sich das Metall als schwammige, die ganze Schmelze durchsetzende Masse ab. Die obere Grenze ist dadurch gegeben, daß bei 850° schon leicht der „Anodeneffekt" infolge ungenügender Benetzung der Kohle durch die Schmelze eintritt und oberhalb 900° noch die Gefahr einer starken Aufnahme von Eisen in das Magnesium hinzukommt. Innerhalb dieser Grenzen wird man wegen der mit steigender Hitze wachsenden Wiedervereinigung des Magnesiums mit dem Anoden-

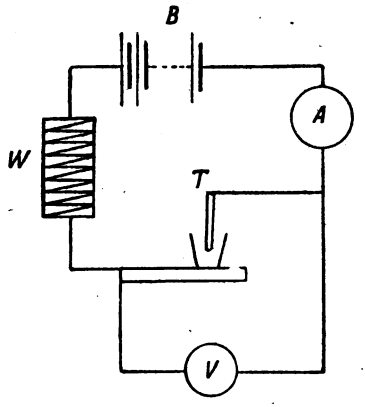
chlor die Badtemperatur so weit dem Schmelzpunkt des Magnesiums nähern, daß noch leicht dessen Vereinigung zu größeren Tropfen erfolgt. Das ist erfahrungsgemäß eine solche von 700 bis 750°. Der Leiter des Praktikums tut daher gut, ehe er den richtigen Grad der Rotglut durch den Augenschein beurteilen kann, zunächst die Magnesiumdarstellung durch ein in einem Porzellanrohr in die Schmelze gesenktes Le Chatelier sches Thermoelement zu überwachen.

3. Aufgabe. Herstellung von Aluminium.

Vorbemerkung. Bei der Herstellung von Aluminium handelt es sich um die elektrochemische Zerlegung von Tonerde, die in geschmolzenem Kryolith, 3 Na F · Al F_3, gelöst ist, in Aluminium und Sauerstoff. Für die Elektrolyse gebrauchen wir Gleichstrom von etwa 12 bis 14 Volt und 200 Ampère, während das Einschmelzen natürlich auch mit Wechselstrom vorgenommen werden kann.

Versuch 67.

Schaltungsskizze 30.



B Stromquelle 36—42 Volt
A Ampèremeter bis 500 Ampere
V Voltmeter bis 50 Volt
W Regulierwiderstand
T Elektrolysierapparat, Fig. 71 (S. 227).

Als Schmelzgefäß dient eiu Tiegel aus künstlicher Kohle (10,5 cm Höhe, oberer äußerer Durchmesser 12 cm, unterer 9 cm, Wandstärke 1,8 cm), den man in den auf S. 227 beschriebenen Kohlenblock, Fig. 70 u. 71, einsetzt und mit Steinen und Sand umgibt. Er bildet gleichzeitig die Kathode. Als Anode wird ein 3,2 cm dicker Kohlenstab benutzt, der vermittels der Reguliervorrichtung Fig. 71 (S. 227) in den Tiegel eingeführt werden kann

Zwischen Regulierkohle und Tiegelboden klemmt man ein dünnes Stäbchen aus Lichtbogenkohle und schaltet einen Strom von 200 bis

300 Ampère ein. Das Stäbchen muß dabei zur Weißglut erhitzt werden. Die Spannung, die es aufnimmt, hängt von seinem spezifischen Widerstand und den Dimensionen ab. Hat man als Stromquelle keine Maschine mit variabler Spannung, so bedarf es bei diesem Versuche eines Regulierwiderstandes.

Man schmilzt nun unter Bedeckthalten des Glühstäbchens so lange Kryolith ein, bis der Tiegel zu etwa $^2/_3$ vollgeschmolzen ist und gibt schließlich noch etwa 10 g Al_2O_3 hinzu, die man gut einrührt. (Dieses Einschmelzen kann auch mit dem Lichtbogen geschehen.)

Ist alles in Fluß, so wird die Anode etwas herausgeschraubt, wodurch das Widerstandskohlestäbchen nach oben steigt (man entfernt es mit einer Zange) und die Elektrolyse beginnt. Man stellt den Strom auf 200 Ampère ein, wobei eine Spannung von ca. 8 Volt zwischen Anode und Kathode beobachtet wird. Wenn alles in Ordnung ist, müssen an der Anode blaue Flämmchen von verbrennendem Kohlenoxyd zu beobachten sein.

Für das Gelingen des Versuches ist es wesentlich, daß in bestimmten Zeitabschnitten dem Bade Tonerde zugesetzt wird. Rechnen wir damit, daß der Versuch $1\,^1/_2$ Stunde mit 200 Ampère geht, daß also 300 Ampèrestunden aufgewendet werden, so könnten theoretisch rund 100 g Aluminium abgeschieden werden:

$$Al''' - 3\,F = Al$$

welche etwa 190 g Al_2O_3 benötigen. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man wenigstens bei den hier obwaltenden kleinen Dimensionen im besten Falle mit 50 % Stromausbeute rechnen kann, so daß wir mit 100 g Al_2O_3 auskommen. Da zu Beginn schon 10 g davon zugegeben sind, so sind alle 10 Minuten 10 g einzutragen und jedesmal gut einzurühren. Wenn man nämlich von allem Anfang an die gesamte Tonerde eingibt, so beobachtet man zwar eine ruhige Elektrolyse, aber man findet nach Schluß derselben keinen Aluminiumregulus vor. Die Kathode erscheint vielmehr stark angefressen und über ihr befindet sich nach dem Erkalten eine tiefschwarze Masse, in der sich das Metall in feinster Verteilung findet. Wahrscheinlich wird die Schmelze durch reichlichen Gehalt an Tonerde spezifisch zu schwer, so daß das Aluminium sofort nach seiner Abscheidung emporsteigt und an der Anode wieder verbrennt. In diesem Falle kann man an der Anode auch nur zu allem Anfang Kohlenoxydflämmchen, später nicht mehr sehen.

Hat man dagegen in der Schmelze überhaupt keine Tonerde, besteht dieselbe ausschließlich aus Kryolith, so tritt der sogenannte Anodeneffekt ein, d. h. es bildet sich an der Anode ein Widerstand aus,

der den Strom niederer Spannung nur noch mit geringer Stärke passieren läßt. Erzwingt man aber durch Steigerung der Spannung die ursprüngliche hohe Stromstärke, so entstehen Lichtbögen, die, jedenfalls durch lokale Überhitzung, reichliche Verdampfung des Kryoliths hervorrufen.

Deshalb verfahren wir eben so, daß wir zu Beginn nur eine kleine Menge Al_2O_3 einfügen, den Rest erst im Verlaufe der Elektrolyse in dem Maße, wie die Tonerde durch elektrochemische Zerlegung verschwindet. Da man von vornherein die Stromausbeute, d. h. die in der Zeiteinheit zersetzte Menge Al_2O_3 nicht kennt, so ist es nicht ganz leicht, den Zusatz in der richtigen Weise zu regulieren. Man gebe die Tonerde lieber etwas zu langsam als zu schnell zu, ein Mangel daran gibt sich sofort durch den Anodeneffekt zu erkennen, den man durch kurze Stromunterbrechung und Einrühren von Al_2O_3 beseitigen kann.

An die oben vorgeschriebene Stromstärke braucht man sich nicht ängstlich zu halten. Bei Bemessung ihrer Größe ist der Gesichtspunkt maßgebend, das Bad flüssig zu erhalten, ohne es zu stark zu überhitzen. Wie gesagt kann man sicher sein, daß der Versuch richtig verläuft, wenn man an der Anode beständig einen Kranz von Kohlenoxydflämmchen aufleuchten sieht.

Nach Verlauf der angegebenen Zeit läßt man erkalten, nimmt die Masse aus dem Tiegel und sucht das Aluminium möglichst vollständig zu isolieren und zur Wägung zu bringen. Die Stromausbeute wird unter Zugrundelegung der Annahme berechnet, daß 26,86 Ampèrestunden (berechnet aus Stromstärke und Zeit) 9 g Al abzuscheiden vermögen.

F. ELEKTROTHERMISCHE PROZESSE.

Vorbemerkung. Bei den Versuchen mit dem elektrischen Ofen handelt es sich um die Erzeugung hoher Temperaturen durch den elektrischen Strom, bei denen entweder gewisse eigenartige Reaktionen z. B. Carbidbildung oder Reduktionen von Oxyden zu geschmolzenen Metallen oder Metalloiden mit hohem Schmelzpunkt verlaufen. Von den verschiedenen Möglichkeiten, elektrische Energie in Wärme umzuwandeln, kommt für unsere in Aussicht genommenen Übungsaufgaben nur die Lichtbogenerhitzung in Betracht. Um damit hohe Temperatur zu erhalten, muß elektrischer Strom von entsprechender Leistung zur Verfügung stehen. Die Leistung stellt sich dar als ein Produkt aus Spannung und Stromstärke. Für den Betrag der erzeugten Wärme ist es also gleichgültig, ob man mit hoher Spannung und kleiner Strom-

stärke oder mit kleiner Spannung und hoher Stromstärke arbeitet, wenn nur ihr Produkt dasselbe ist.

Zwecks Erreichung einer möglichst hohen Temperatur mit einer gegebenen Energiemenge gilt es aber dieselbe auf tunlich kleinstem Raum zu konzentrieren und das gelingt besser mit einem Bogen niedriger Spannung und hoher Stromstärke.

Bei der elektrischen Erhitzung fester, hochschmelzender Materialien benutzt man meist das Schmelzgut selbst als eine Elektrode, so daß der Bogen von der Gegenelektrode direkt auf dieses übergeht und gleichzeitig eine Widerstandserhitzung stattfindet. Für diesen Fall sind selbst Bögen von nur 100 Volt unvorteilhaft. Es tritt lokale Überhitzung ein und vor allen Dingen ist es nicht möglich, einen hochgespannten Lichtbogen dauernd auf die Schmelze zu lenken; vielmehr springt er leicht über dieselbe nach der Tiegelwandung über, sodaß nur ein Teil der zugeführten Energie der Schmelze zugute kommt. Denn selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht leitende Tiegel können bei den hier auftretenden Temperaturen eine beträchtliche Leitfähigkeit erhalten, ebenso die über der Schmelze befindliche, mit Dämpfen erfüllte Luft. Das häufige Mißlingen von elektrischen Schmelzversuchen liegt vielfach an der Verwendung einer zu hohen Spannung. 36 bis 42 Volt sind am geeignetsten. Da speziell für Laboratoriumsversuche eine Leistung von 12—15 Kilowatt mehr als ausreicht, so benötigt man keine höheren Stromstärken als 300 bis 500 Ampère.

In der Technik wird wegen der zur Fortleitung benötigten dünneren Kabel der Strom vom Ort der Erzeugung nach dem des Verbrauchs meist in Gestalt von Wechselstrom mit beträchtlicher Spannung herangeführt. Da sich dieser leichter und billiger in Wechselstrom als in Gleichstrom der benötigten niedrigen Spannung transformieren läßt, so wird man immer suchen, einen Schmelzprozeß mit Wechselstrom durchzuführen. — Bei der von uns vorgesehenen Einrichtung des Laboratoriums haben wir vorausgesetzt, daß Anschluß an das Stadtstromnetz vorhanden ist. Liegt Stadt-Gleichstrom vor, so sind wir wegen dessen zu hoher Spannung auf das Arbeiten mit der Batterie angewiesen, falls kein Umformer mit entsprechender Leistung vorgesehen ist. Bei Stadt-Wechselstrom kann man aber auch direkt mit diesem unter Zuhilfenahme eines Transformators arbeiten; es muß nur dafür gesorgt sein, daß der Strom mit einer Leistung von 15 KW. bis zum Laboratorium herangeführt ist (also bei 110 Volt mit Kabel für etwa 150 Ampère).

Da es sich um elektrothermische Prozesse handelt, so ist es ja theoretisch für die Erwärmung gleichgiltig, ob wir Gleich- oder Wechsel-

strom haben. Praktisch aber zeigen sich gewisse Unterschiede. Sofern wir Wechselstrom direkt von der Stadtleitung unter Einschaltung eines Transformators benutzen, können wir den Versuch beliebig lange Zeit fortsetzen, mit Gleichstrom von der Batterie nicht. Um auch bei Gleichstrom nicht an die Zeit gebunden zu sein, bedarf es eines von Stadtstrom betriebenen Umformers. Freilich spielt dieser Unterschied bei den Übungsaufgaben keine Rolle, da dieselben nur solange Zeit in Anspruch nehmen, daß eine Batterie mit 42 Zellen à 300 Ampèrestunden, wenn sie frisch geladen ist, vollständig ausreicht. Mit Gleichstrom, sei es nun, daß derselbe der Batterie oder einem Umformer entnommen ist, arbeitet es sich im allgemeinen angenehmer, weil trotz schwankender Stromstärke die Spannung viel konstanter ist als bei Wechselstrom, den man dem Transformator entnimmt.

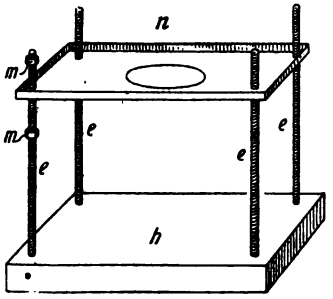


Fig. 69

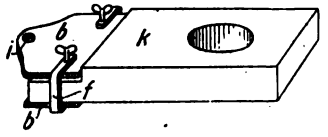


Fig. 70

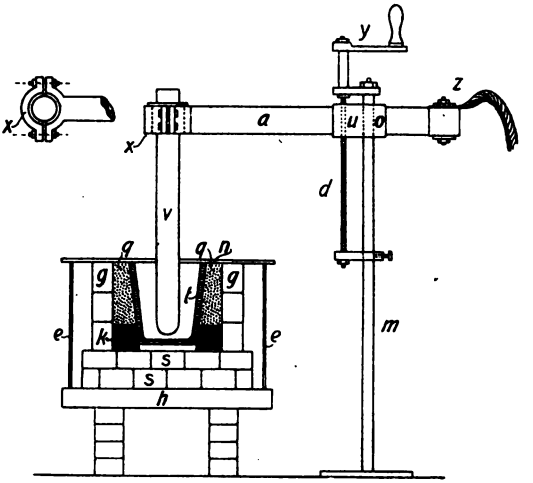


Fig. 71

Den elektrischen Ofen Fig. 69 bis 71 läßt man stets durch den Praktikanten mit Hilfe einiger vorhandener Materialien aufbauen. Dies geschieht z. B. in folgender Weise. Ein 5 cm dickes quadratisches Holzbrett, besser noch eine Sandstein- oder Chamotteplatte, von 70 cm Seitenlänge wird auf einigen Chamottesteinen etwas erhöht aufgestellt (*h* in Fig. 69 und Fig. 71). In den 4 Ecken des Brettes befinden sich vier 1 cm dicke Eisenstäbe *e* von 68 cm Länge eingeschraubt, welche ein Gewinde und jedes 2 Muttern *m* besitzen. Auf dieses Brett legt man zunächst ein oder 2 Lagen Chamottesteine (*s* in Fig. 71) und auf diese einen Block aus Acheson-Graphit *k* von der Form der Fig. 70; er ist 6 cm dick, 20 cm breit, 36 cm lang und besitzt ein etwas nach

unten konisch sich verjüngendes Loch von oberem Durchmesser 11,5 cm. In dieses setzt man durch Drehen einen Tongraphit- oder Kohletiegel *t* fest ein, wobei man jeden etwa vorhandenen Zwischenraum durch Einstopfen von Graphitstaub verschließt. An der einen Schmalseite ist der Block etwas dünner. Hier werden 2 starke Eisenbleche *b* mit Eisenbügel *f* und Flügelschraube angeschraubt. Das obere Blech enthält ein Loch *i* mit starker Schraube und Mutter und dient dem Kabelanschluß. Nunmehr umbaut man den Tiegel mit Chamottesteinen *g* und füllt die verbleibenden Zwischenräume mit Quarzsand oder Chamottepulver *q*, als Wärmeschutz aus. Dann schraubt man in die 4 Eisenstäbe je eine Mutter *m*. Sie dienen als Halt für die starke quadratische Eisenplatte *n*, von 52 cm Seitenlänge; sie besitzt an den 4 Ecken je ein Loch, so daß sie gerade in die 4 Eisenstäbe paßt. Man dreht die 4 Stabmuttern so weit nach unten, daß das Eisenblech mit seinem mittleren Loch gerade auf die Tiegelöffnung zu liegen kommt und schraubt es mit 4 weiteren Muttern von oben fest. Das Blech ist an seinen Kanten etwa 4 cm nach oben umgebogen und dient als Aufnahmeteller für die zu verschmelzenden Materialien. Ferner soll es die während des Prozesses aus dem Tiegel herausfliegenden Bestandteile zurückhalten und ermöglichen, dieselben wieder zurückzubefördern. Wiewohl man auch ohne ein solches Blech auskommen kann, ist es doch gut, von seiner Verwendung nicht abzusehen, um den Lernenden an möglichst sorgfältige Ausnutzung seiner Materialien zu gewöhnen.

Der Ofen wird, so wie beschrieben, derart unter eine Reguliervorrichtung für die Kohlenelektrode *v* Fig. 71 aufgebaut, daß diese genau in die Mitte des Tiegels hineinragt. Die Kohlenstäbe werden für die zu verwendenden Stromstärken von bestimmter Dicke von den Fabriken geliefert. Bei den kurz andauernden Laboratoriumsversuchen kann man sie indessen gut 25 % mehr belasten. Die Tiegel müssen zur Kohlenelektrode in einem bestimmten Größenverhältnis stehen. Als Anhaltspunkt kann die natürlich nur für Versuche giltige Angabe dienen, daß der innere Tiegelboden den 2 bis 3 fachen, die obere Tiegelöffnung den 3 bis 4 fachen Durchmesser der Kohlenelektrode haben soll.

Die Reguliervorrichtung kann verschiedene Form besitzen. In Fig. 71 besteht dieselbe aus dem 3 cm dicken vertikalen Eisenstab *m* mit dem horizontalen eisernen Elektrodenträger *a*, der einen quadratischen Querschnitt von 5,2 cm Seitenlänge hat. Er besitzt bei *o* und *u* je eine Bohrung; *o* ist glatt und dient als Führung, *u*

enthält eine Schraubenwindung. Durch sie ist der ebenfalls mit Schraubenwindungen versehene 16 mm dicke Stab *d* geführt Dieser kann durch die mit einem Holzgriff versehene Kurbel *y* gedreht werden, wodurch eine Hebung und Senkung des Elektrodenträgers bewerkstelligt wird. Der Elektrodenträger besitzt die links in der Aufsicht herausgezeichnete Elektrodenfassung *x*, deren Konstruktion aus der Zeichnung verständlich ist. Durch Einlegen von Messingbacken ist sie für Elektroden verschiedenen Durchmessers zu verwenden. (Man kann sich auch hier der auf Seite 213 beschriebenen und in Fig. 72*d* gezeichneten Graphitmutter bedienen.) Rechts bei *z* kann mittels Schraube und Mutter die Lasche der Elektrodenzuführung befestigt werden. —

Billiger und für unsere Zwecke hinreichend ist eine andere Reguliervorrichtung Fig. 72. Sie besteht aus einem vertikalen Eisenstab *m* (ca. 160 cm lang), der oben einen eisernen Querbalken *a* mit 2 Rollen *r* trägt. Über diese läuft eine eiserne Kette *k*, an deren einem Ende die Elektrode *v*, an deren anderem Ende das Gegengewicht *g* hängt. Der Elektrodenhalter besteht hier aus einer eisernen, besser kupfernen Kapsel *b*.

Um Elektroden verschiedener Dicke mit derselben fassen zu können, ist in sie gut passend ein Zylinder aus Acheson-Graphit *d* eingelassen und mit Schrauben von der Seite festgehalten. In demselben befindet sich, wie aus dem in Fig. 72 rechts herausgezeichneten Längsquerschnitt zu erkennen ist, ein mit Schraubengewinde versehenes zylindrisches Loch *f*, in welches sich Kohlenstäbe verschiedenster Dimensionen eindrehen lassen, wenn man sie mit einem gut passenden Schraubenschaft *s* versieht. In der Zeichnung ist aus Gründen der Verständlichkeit die Elektrode nicht ganz eingeschraubt, was natürlich geschehen muß. Die Zuleitung des Stromes ist aus der Fig. 72 ersichtlich. Ihre Führung erhält die Elektrode durch das Eisenrohr *y*. Man

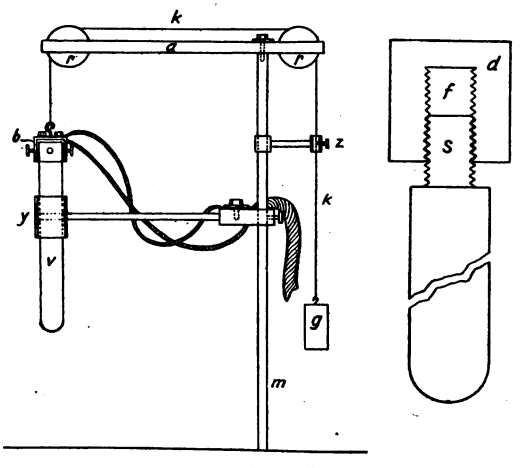


Fig. 72

kann die Führung aber auch dadurch bewerkstelligen, daß man die Elektrodenfaßkapsel statt mit einem Haken, wie in Fig. 72, mit einem starken Eisenstab versieht und diesen durch ein, natürlich entsprechend dünneres, aber sonst gleichartig wie *y* angeordnetes Rohr gehen läßt. Damit die Elektrode für gewisse Zeit in einer bestimmten Höhe gehalten werden kann, läuft die Kette, an welcher das Balanziergewicht hängt, in einem Rohr mit Stellschraube *z*. Der vertikale Stab *m* der Reguliervorrichtungen wird entweder in den Zementboden des Schmelzraums eingelassen, oder in einen schweren quadratischen transportablen eisernen Block eingeschraubt. Im letzteren Falle ist man beim Arbeiten nicht an einen bestimmten Ort gebunden.

Ist alles wie beschrieben hergerichtet, so wird die Stabelektrode so weit in den Tiegel gesenkt, daß sie von dessen Boden noch ca. $^1/_2$ cm absteht. Danach verbindet man die Klemme eines bis 1000 Ampère zeigenden Strommessers mit der einen Stromanschlußstelle, die andere mit der Regulierkohle durch je ein Kabel und weiter die andere Anschlußklemme mit dem Kohlenblock; ferner schaltet man noch über Block und Regulierkohle vermöge zweier dünner Leitungsdrähte ein Voltmeter bis 50 Volt, und der Versuch kann beginnen. Es braucht wohl nicht erst besonders darauf hingewiesen zu werden, daß je nach dem Arbeiten mit Gleich- oder Wechselstrom verschiedene Strom- und Spannungsmesser benötigt werden.

Wenn man mit der Batterie oder einer Maschine arbeitet, wird man den Schmelzraum direkt neben die Räume legen, in denen sich jene befinden, schon um lange und kostspielige Leitungen zu ersparen. Anschlußklemmen und Schaltvorrichtungen bei der Akkumulatorenbatterie sollen sich dagegen im Schmelzraum selbst befinden, ebenso der Transformator für Wechselstrom. Die Kabel sollen so stark sein, daß sie dauernd 300—400 Ampère vertragen; damit sie leicht biegbar sind, nimmt man aus mehreren geflochtenen Kupferdrähten bestehende, ein starkes oder mehrere schwache, die man in geeigneter Weise an den Schuhen vereinigt. Die Schuhe selbst fertige man aus starkem Kupferblech und versehe sie mit einem Schlitz (S. 6), vermittels dessen man sie unter der Mutter an der Anschlußstelle einfach einschieben und festschrauben kann.

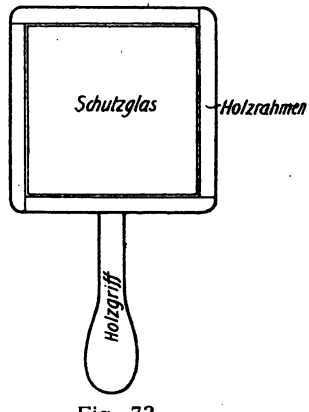


Fig. 73

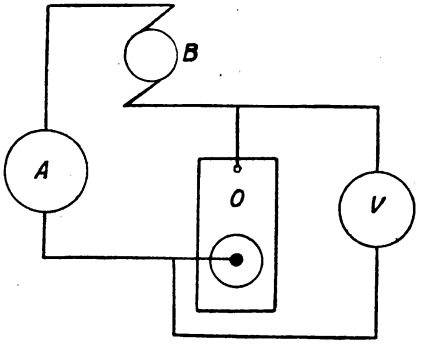
Arbeitet man mit einer Spannung von 36—42 Volt, so braucht man keinen Regulierwiderstand. Zur Einstellung einer gewünschten Stromstärke genügt vielmehr vollständig die Reguliervorrichtung für die Stabelektrode.

Um das Auge vor dem grellen Lichte des Ofens zu schützen und um von Zeit zu Zeit in denselben hineinsehen zu können, bedient man sich einer Brille mit schwarzen Gläsern oder eines mit Handgriff versehenen Schutz- bzw. Schaufensters (Fig. 73) von rotem Glase.

*1. Aufgabe. Herstellung von Calciumcarbid.**

Versuch 68.

Schaltungsskizze 31.



B Stromquelle: Maschine oder Transformator 36—42 Volt bzw. Akkumulatorenbatterie s. *Schaltungsskizze Nr. 1* oder *2* (S. 4 bzw. 8), Schaltung für 42 oder 36 Volt.
A Ampèremeter bis 1000 Ampère
V Voltmeter bis 50 Volt
O Elektrischer Ofen.

Die Bildung des Calciumcarbids erfolgt nach der Gleichung

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Man wägt 500 g gebrannten Marmorkalk ab und mischt ihn innig mit einer der Gleichung entsprechenden Menge Anthrazit. Beide Materialien sind zuvor auf 2—3 mm Korngröße zu zerkleinern. Als Tiegel benutzt man einen Tongraphittiegel von 650 ccm Inhalt, in das Loch des Kohlenblockes (Fig. 70 S. 227) passend, als Stabelektrode eine hinreichend lange künstliche Kohle von 3,2 cm Durchmesser. Man senkt die letztere so weit in den Tiegel, daß ein Kurzschluß entsteht und hält bei einer Spannung von 34 bis 40 Volt durch ihre Regulierung die Stromstärke 5 Minuten auf 200 bis 300 Ampère, um den Tiegel anzuwärmen. Darnach trägt man langsam die Mischung ein in dem Maße, wie sie zusammenschmilzt und unter möglichster Konstanthaltung der Stromstärke auf 300 Ampère. Ist alles eingetragen und geschmolzen, so dreht man die Stabelektrode heraus und

unterbricht dadurch den Strom. Vorsichtshalber löse man noch ein Kabel von der Anschlußstelle.

Nach dem Erkalten nimmt man den Ofen auseinander und entfernt das Schmelzprodukt aus dem Tiegel. Man trennt das Carbid, das an seinem schön kristallinen Gefüge zu erkennen ist, vom Nichtkarbid und wägt es.

Aus der Dauer des Schmelzversuches, der Stromstärke und Spannung ergibt sich die vernutzte elektrische Energie und man berechnet, wieviel man davon für ein gegebenes Quantum des gewonnenen Carbids gebraucht hat.

Weiter ist dann noch der Wirkungsgrad des Carbides zu bestimmen, d. h. zu ermitteln, wieviel Acetylen 1 kg Carbid zu liefern vermag. Theoretisch ist dieselbe nach der Gleichung

$$CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

gegeben und beträgt 348.5 Liter (0° C., 760 mm Hg). In den Handel kommen Carbidsorten, die herab bis 270 Liter liefern. Zur Bestimmung dient folgender Apparat (Fig. 74).

In das Kölbchen *a* wird das abgewogene Carbid, etwa 3 g, gegeben und der Stopfen *k*, in dem sich ein Tropftrichter *b* und das zweimal rechtwinklig gebogene Rohr i_1 befindet, gesetzt. Bei geschlossenem Hahn *h* wird in *b* etwas Wasser gefüllt und dann der Stopfen k_1 auf den Tropftrichter gesetzt, durch den die beiden Röhrchen i_2 und i_3 gehen. i_1 und i_3 werden durch ein Stück Gummischlauch verbunden und nunmehr der ganze Apparat in ein Becherglas mit kaltem Wasser gesetzt. *t* ist ein etwas mehr als 1 Liter fassender Standzylinder mit Tubus am Boden, in Fig. 74 im Verhältnis zum Kölbchen *a* etwas zu klein gezeichnet. Man kann hierzu einen sogenannten Trockenturm benutzen. Der Tubus trägt einen Stopfen mit dem Trichterrohr o_1 und dem Hahnenrohr o_2. Der Turm ist oben geschlossen mit dem Stopfen k_2, der von Rohr o_3 durchsetzt ist. Letzteres ist nicht ganz

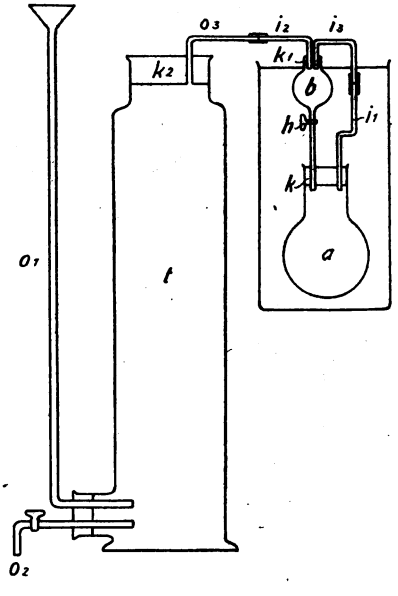


Fig. 74

durch den Stopfen hindurchgesteckt und trägt am äußeren Ende ein Schlauchverbindungsstück. — Bei geschlossenem Hahnrohr o_2 wird t mit gesättigter Chlormagnesiumlösung möglichst vollgefüllt, der Stopfen k_2 aufgesetzt und nun noch durch o_1 so lange Lösung eingefüllt, bis sie durch o_3 ausläuft. Man sorge dabei dafür, daß unter k_2 keine Luft zurückbleibt; o_2 muß natürlich auch voll Lösung sein.

Nachdem der Zersetzungskolben konstante Temperatur angenommen hat, wird die Verbindung zwischen o_3 und i_2 hergestellt, unter o_2 ein 1 Liter fassender, graduierter Meßzylinder gestellt und die Hähne o_2 und h, letzterer wenig, geöffnet, so daß Wasser von b nach a gelangen kann.

Nach beendigter Zersetzung bringt man den Zersetzungskolben wieder auf die Anfangstemperatur, schließt o_2 und bringt die Niveaus von o_1 und t in eine Horizontale dadurch, daß man entweder aus dem Meßzylinder in das Trichterrohr Chlormagnesiumlösung eingießt, oder durch das Hahnrohr o_2 in den Meßzylinder einfließen läßt. Das Volumen der ausgeflossenen Lösung ist gleich dem des entwickelten Acetylens bei der Temperatur und dem herrschenden Barometerstand. Die Chlormagnesiumlösung löst nur wenig Acetylen; ihre Wasserdampftension kann vernachlässigt werden. Man berechnet das Volumen bei 0° und 760 mm Hg.

Werden x Liter gefunden und sind y g Carbid zur Untersuchung verwendet worden, so ist das Carbid

$$\frac{100 \cdot 1000 \cdot x}{348{,}5 \cdot y} \text{ prozentig.}$$

2. *Aufgabe. Herstellung von Ferrochrom.*

Versuch 69.

Schaltungsskizze 31 (S. 231).

Es sollen etwa 300 g einer Legierung von Ferrochrom erschmolzen werden, die etwa zu gleichen Teilen Chrom und Eisen enthält. Als Ausgangsmaterial wird ein hochprozentiger Chromeisenstein benutzt, dem man nach dem Pulvern die zwecks Erreichung der gewünschten Legierung nötige Menge Eisenoxyd in Gestalt ebenfalls gepulverten Roteisensteins hinzusetzt. Beide Materialien werden mit einer zur Reduktion des Chromoxydes, des Eisenoxyduls und -oxyds hinreichenden Menge gepulverten Anthrazits innig gemischt und wie beim Calciumcarbid beschrieben, im Tongraphittiegel des elektrischen Ofens bei etwa 40 Volt und 250 Ampère verschmolzen. Das Eintragen der Charge nimmt ungefähr 20 Minuten, das Nachschmelzen 5 Minuten in Anspruch.

Die Berechnung der Beschickung erhellt aus folgendem Beispiel:

Der Chromeisenstein enthalte 19 % FeO
65 % Cr_2O_3
6 % MgO
10 % Al_2O_3

Der Roteisenstein „ 90 % Fe_2O_3

Ausgegangen werde von

	g	FeO	Fe	Cr_2O_3	Cr
300 g Chromeisenstein		57	44.4	195	133.5

Zur 50/50 Legierung fehlen 133,5 — 44.4 = 89.1 g Fe; zuzusetzen als Roteisenstein.

100 g Roteisenstein = 90 g Fe_2O_3 = 63 Fe

89.1 Fe = 127.8 g Fe_2O_3 = 142 g Roteisenstein. Zur Reduktion gebrauchen nach

$$\underset{72}{FeO} + \underset{12}{C} = Fe + CO \qquad 57 \text{ g FeO} = 9{,}5 \text{ g C.}$$

$$\underset{160}{Fe_2O_3} + \underset{36}{3\,C} = 2\,Fe + 3\,CO \qquad 127.8 \text{ g } Fe_2O_3 = 28.7 \text{ „ „}$$

$$Cr_2O_3 + 3\,C = 2\,Cr + 3\,CO \qquad 195 \text{ g } Cr_2O_3 = 46.2 \text{ „ „}$$

Sa. 84.4 g C.

10 % Überschuß 8.4 „ „

Sa. 92.8 g C.

Die Beschickung hat demnach folgende Zusammensetzung

		FeO	Fe_2O_3	Fe	Cr_2O_3	Cr	C
Chromeisenstein	300 g	57	—	44.4	195	133.5	—
Roteisenstein	142 „	—	127.8	89.1	—	—	—
Anthrazit	92.8 „	—	—	—	—	—	84.4
				133.5		133.5	

Nach beendigter Schmelze wird nach dem Erkalten der Metallregulus von der darüber befindlichen Schlacke, welche SiO_2, Al_2O_3, MgO usw. und auch noch Chrom und Eisen enthält, getrennt und gewogen. 267 g Legierung sollten entstehen; indessen kann man aus dem Gewicht derselben allein keinen Schluß auf die Materialausbeute ziehen, da sie bis 15 % Kohlenstoff enthalten kann, und da es ferner hier darauf ankommt, möglichst vollständig das Chrom zu gewinnen.

Will man sich nicht mit dem qualitativen Resultat begnügen, einen Metallregulus erhalten zu haben, so muß man eine Probe desselben analysieren. Ca. 0.5 g werden fein gepulvert mit Soda und

Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser behandelt und vom Rückstand abfiltriert. Letzteren löst man in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt das Eisen als Oxyd. Das Filtrat säuert man vorsichtig mit Essigsäure an und fällt das Chrom mit Baryumacetat als Baryumchromat. Die Bestimmung des Kohlenstoffs kann, wenn gewünscht, hier beim Ferrochrom nach der Methode von W. Hempel[1] vorgenommen werden.

3. *Aufgabe. Herstellung von Ferrosilicium.*

Vorbemerkung. Ferrosilicium ist eine Legierung von Eisen und Silicium und wird erhalten, wenn man ein Gemisch von Eisenoxyd und Kieselsäure mit Kohle im elektrischen Ofen verschmilzt.

1) $Fe_2O_3 + 3\,C = 2\,Fe + 3\,CO$ und

2) $SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO$

sind die dabei sich abspielenden Vorgänge.

Im Laboratorium ist es nun nicht leicht, auf diesem Wege das Produkt zu erhalten, da das Silicium nach seiner Reduktion verdampft und bei dem Zutritt der Luft immer wieder verbrennt. Wir verfahren deshalb bei unserem Versuch so, daß wir gleichzeitig eine Schlacke erzeugen, unter der sich das erschmolzene Ferrosilicium ansammelt. Wir gehen aus von möglichst reiner Tonsubstanz, Zettlitzer Kaolin, und verschmelzen sie mit Eisenoxyd, Kohle und Kalk in der Absicht, eine Schlacke von Calciumaluminat zu erzeugen. Das Verhältnis von Kaolin und Kalk ist so zu wählen, daß beim Schmelzen der Vorgang

3) $2\,SiO_2.Al_2O_3.(2\,H_2O) + CaO = 2\,SiO_2 + CaO.Al_2O_3$

stattfinden kann.

Versuch 70.

Schaltungsskizze 31 (S. 231).

Man geht aus von etwa 500 g Kaolin und nimmt an, daß er die Zusammensetzung $2\,SiO_2.Al_2O_3.2\,H_2O$ besitzt. Dann wird die der Gl. 3) entsprechende Menge Kalk und so viel Eisenoxyd (Blutstein oder Roteisenstein) zugewogen, daß eine Legierung von 50 % Eisen und 50 % Silicium entstehen kann und weiter die den vorhandenen Mengen SiO_2 und Fe_2O_3 nach Gleichung 1) und 2) entsprechende Menge gemahlene Holzkohle. Eisenoxyd, Kaolin und Kalk werden ebenfalls im gepulverten Zustand verwendet.

[1] W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig 1900) 412.

Die 4 Materialien werden aufs innigste vermischt und mit so viel Wasser angemacht, daß die Masse knetbar ist. Nun werden Kugeln von Kirschgröße geformt und auf einem Eisenblech stark erhitzt. Die harten Kugeln dienen zum Verschmelzen im elektrischen Ofen.

Dadurch, daß man Kaolin als Ausgangsmaterial benutzt, erreicht man den Vorteil, daß eine gut flüssige Schlackendecke von Calciumaluminat entsteht, welche das Silicium vor dem Verbrennen schützt, und daß man weiter die Beschickung brikettieren kann. Durch letzteren Umstand wird das Verstäuben der Massen beim Eintragen in den elektrischen Ofen vermieden.

Das Schmelzen erfolgt mit 36 bis 42 Volt und ca. 400 Ampère. Zunächst wird 5 Minuten ohne Charge angewärmt und dann der ganze

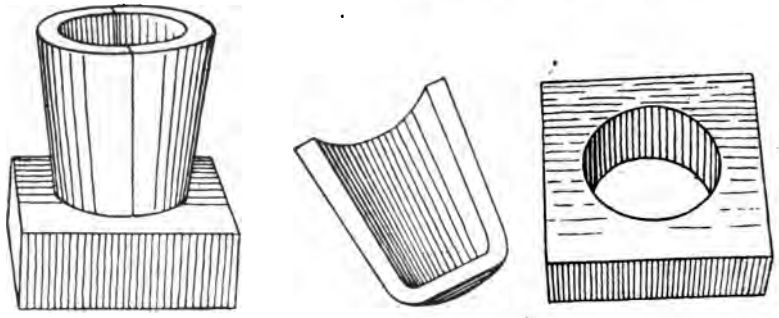


Fig. 75

Tiegel voll Kugeln geschüttet und in dem Maße, wie diese zusammenschmelzen, nachgefüllt. Auf diese Weise wird eine gute Ausnutzung der Wärme erzielt. Die Kugeln werden, ehe sie in die Schmelzzone gelangen, angewärmt und halten die Abstrahlung der Wärme nach oben zurück. — Wenn alles niedergeschmolzen ist, was nach etwa 20 bis 25 Minuten der Fall ist, wird der Strom unterbrochen und erkalten gelassen. Da die bei der Herstellung des Calciumcarbids benutzten tonhaltigen Graphittiegel durch die Schlacke stark angegriffen werden, so verwendet man hier Tiegel aus Kunstkohle, am besten Halbtiegel, wie Fig. 75, aus denen man das Schmelzgut leichter entfernen, und die man mehrmals benutzen kann. (21—22 cm hoch, oberer Durchmesser 14, unterer 10 cm, Wandstärke 2 cm.) Wenn beim Schmelzen die Kugeln nicht nachrutschen, hilft man durch Stoßen mit einem mit Holzgriff versehenen Eisenstab nach.

Zur Untersuchung auf seinen Gehalt an Silicium werden in einem größeren Nickeltiegel (5,5 cm hoch, 6 cm oberer Durchmesser)

etwa 15 g KOH zur Vertreibung der Feuchtigkeit angewärmt und dann eingeschmolzen. Man läßt oberflächlich erstarren und schüttet etwa 0,5 g des Regulus — feinst gepulvert — darauf, wobei meist ein Erglühen auftritt. Nun gibt man etwa 1 g Na_2O_2 hinzu und erwärmt bei leicht bedecktem Tiegel erst gelinde, dann stärker, bis die lebhafte Gasentwicklung aufhört, um dann noch einige Minuten bei dunkler Rotglut zu halten.

Der erkaltete Tiegel samt Deckel wird hierauf in ein bedecktes Jenenser Becherglas in heißes Wasser gegeben. Das Lösen der Schmelze geht rasch vor sich, weil der aus überschüssigem Na_2O_2 sich entwickelnde Sauerstoff dieselbe auflockert.

Nach Entfernung des Tiegels wird genügend Salzsäure zugegeben, daß der rote Niederschlag in Lösung geht, die Flüssigkeit in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade eingedampft. Den staubig trockenen Rückstand erhitzt man auf 110°, befeuchtet ihn nach dem Erkalten mit konzentrierter Salzsäure und läßt bedeckt 20 Minuten lang stehen. Hierauf fügt man 100 ccm Wasser hinzu, erhitzt zum Kochen, läßt die Kieselsäure sich absetzen, und dekantiert die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter, das in einem mit Platinkonus versehenen Trichter sitzt.

Den Rückstand wäscht man 3 bis 4 mal durch Dekantation mit heißem Wasser, bringt ihn aufs Filter und wäscht gut aus. Nun saugt man den Niederschlag mit der Wasserstrahlpumpe gut trocken, verbrennt das Filter naß im Platintiegel, glüht bis zum konstanten Gewicht und wägt. — Aus der gefundenen Kieselsäure berechnet sich das Silicium.

ANHANG.

Gasfangrohre (zu S. 24).

Die beschriebenen Gascoulometer finden ausgedehnte Anwendung bei der Verfolgung elektrolytischer Reduktions- und Oxydationsvorgänge in der Weise, daß man die aus dem elektrolytischen Troge und die aus einem in denselben Stromkreis dahintergeschalteten Gascoulometer in gleichen Zeiten entwickelten Gase miteinander vergleicht. Man verfährt hierbei so, daß man die beiden von ihnen ausgehenden Gasentbindungsrohre zu gleicher Zeit unter je ein mit Wasser gefülltes Fangrohr bringt und nach Ansammlung einer hinreichenden Menge Gas zu gleicher Zeit wieder entfernt (S. 132 und 199).

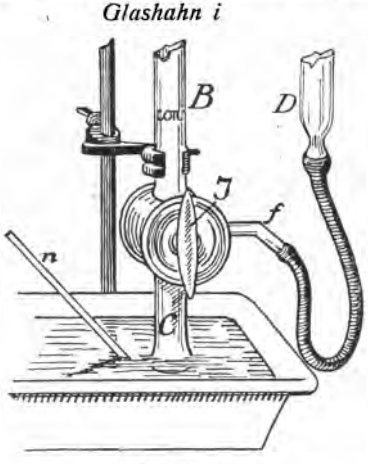


Fig. 13a

Um die Gase vergleichen zu können, muß ihr Volumen unter gleichem Druck abgelesen werden, was in der Weise geschehen kann, daß man sie in eine Hempelsche Bürette überführt, wo man sie auf Atmosphärendruck bringt.

Diese Überführung kann man sich sparen und dadurch die Analyse wesentlich vereinfachen und beschleunigen, wenn man sich besonders eingerichteter Gasfangrohre bedient, wie deren eines in Fig. 13a abgebrochen gezeichnet ist. Dasselbe faßt in seinem oberen Teile *B* 100 ccm und ist in 0,1 ccm von oben nach unten geteilt. Am nicht gezeichneten obersten Ende verjüngt es sich zur Kapillare und ist hier durch einen Gashahn *i* verschließbar. Zwischen dem oberen Teil *B* und dem unteren *C* befindet sich ein starker eingeschliffener Glashahn *J* mit einer aus Fig. 13b ersichtlichen Bohrung, deren durchgehender Teil weit, deren nicht durchgehender enger

gehalten ist. Vom verstärkten Glasstück, in dem sich dieser Hahn bewegt, führt ein kurzes Ansatzrohr *f* nach außen, an welches mit einem Gummischlauch das Niveaurohr *D* angeschlossen ist. Das ganze Fangrohr wird mittels Klemme so gehalten, daß sein unterer Teil *C* in eine Schale mit Wasser taucht.

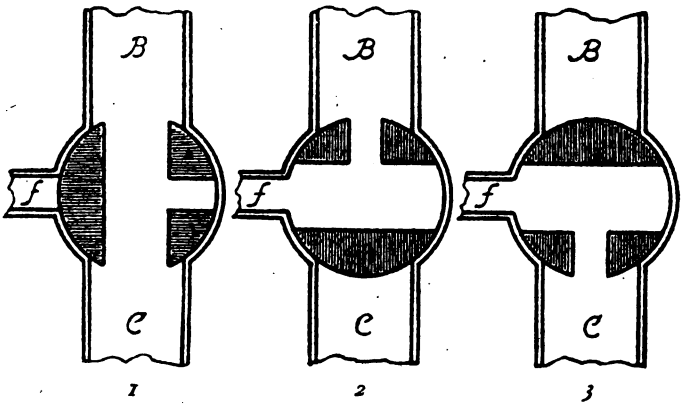


Fig. 13b

Ein Gas wird dann in der üblichen Weise gesammelt durch Unterführung des Gasentbindungsrohres *n* unter das Fangrohr. Durch Drehung des Hahnes *J* sind die Stellungen 1, 2 und 3 der Fig. 13b zu erreichen, die sich nach den folgenden Absichten richten:

a) Füllen des Fangrohres mit Wasser: *J* in Stellung 2, Öffnen von *i*, Eingießen von Wasser in *D*, Heben von *D*, bis Füllung eingetreten, Schließen von *i*.

b) Auffangen von Gas: *J* in Stellung 1 (*i* geschlossen).

c) Ablesen des Gasvolumens bei Atmosphärendruck: *J* in Stellung 2 (*i* geschlossen), Einstellen der Wasserniveaus in *B* und *D* in eine Horizontale durch Handhabung von *D*.

Soll das Gas analysiert werden, führt man es durch direkten Anschluß einer Hempelschen Absorptionspipette an *i* in diese über und dann nach *B* zurück.

d) Nachfüllen von Wasser in das Niveaurohr *D*: *J* in Stellung 3, Überhebern von Wasser durch Senken von *D*.

Zwei Gasfangrohre, wie sie bei der Verfolgung elektrochemischer Vorgänge benötigt werden, kann man mit einem einzigen Niveaurohr bedienen. Man verbindet ihre beiden Stutzen *f* mittels eines Dreiwegstückes von Glas mit Hilfe von Schläuchen mit dem Niveaurohr *D*. (S. 132.)

Versuch 12a. Konduktometrische Maßanalyse (zu S. 58).

Vorbemerkung. Unter dieser Bezeichnung wird die Maßanalyse unter Verwendung der elektrolytischen Leitfähigkeit als Indikator verstanden. Sie kann zur Bestimmung eines Stoffes A dienen für den Fall, daß seine Lösung beim Zufügen eines Stoffes B eine plötzlich sich ändernde Leitfähigkeit aufweist, sobald das Verhältnis von B zu A einen bestimmten Wert überschreitet. Denken wir uns z. B. eine verdünnte Lösung eines Elektrolyten mit den Ionen $A^{\cdot}$ und B' und setzen dazu eine konzentriertere Lösung eines gleich stark dissoziierenden Elektrolyten mit den Ionen $C^{\cdot}$ und D', der mit dem ersten nach der Gleichung

$$A^{\cdot} + B' + C^{\cdot} + D' = AD + B' + C^{\cdot}$$

reagiert, wo AD einen schwer löslichen Stoff oder eine nicht oder äußerst wenig dissoziierende Verbindung vorstellen soll, so wird, wenn angenommen wird, daß die eintretende Verdünnung verschwindend ist, die Summe der positiven und negativen Ionen und damit die Leitfähigkeit sich nicht ändern, solange von dem zweiten Elektrolyten noch kein Überschuß hinzugefügt wurde. Von dem Moment ab aber, wo dieses der Fall ist, bleiben die zusammengefügten Ionen unverändert, ihre Menge steigt in dem Maße, wie wir den zweiten Elektrolyten zugeben und die Leitfähigkeit muß von diesem Punkte ab wachsen.

Wir wollen nach dieser Methode eine Base mit einer Säure titrieren, NaOH mit HCl. Hier handelt es sich um die Reaktion

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = H_2O + Na^{\cdot} + Cl'$$

wo Hydroxylion und Wasserstoffion zu dem praktisch nicht dissoziierenden Wasser zusammentreten.

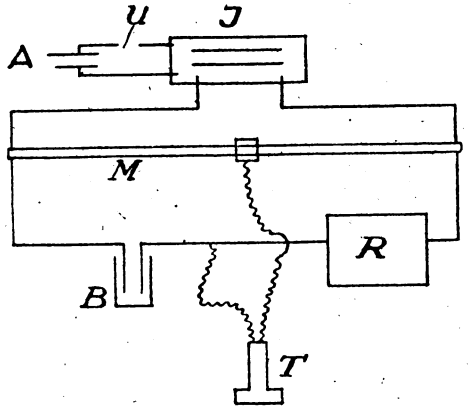
Die Natronlauge enthält neben Na-ionen, die bei der Reaktion unverändert bleiben, die schnell wandernden OH-ionen. Diese werden beim fortschreitenden Zusatz der Salzsäure von deren H-ionen vernichtet und durch die langsamer wandernden Cl-ionen weiter und weiter ersetzt, m. a. W. an Stelle des gut leitenden NaOH tritt nach und nach eine äquivalente Menge des schlechter leitenden NaCl, womit die Leitfähigkeit abnehmen muß. Ist dieses vollständig geschehen, d. h. sind Base und Säure in äquivalenten Mengen zusammengebracht, so wird weiter zugesetzte Säure unverändert bleiben, es treten freie schnell wandernde H-ionen auf und die Leitfähigkeit muß wieder wachsen. Im Neutralisationspunkte muß mithin die Leitfähigkeit ein Minimum zeigen und dieses kann somit als Indikation für denselben dienen.

Ausführung.

Lösungen: I. $^n/_{10}$-Natronlauge
II. $^n/_{10}$-Salzsäure

Den Wirkungswert der Salzsäure bestimmt man in der üblichen Weise gegen 10 ccm der Natronlauge mit Methylorange als Indikator.

Schaltungsskizze 7a.



A Ein Bleisammler
I Funkeninduktorium (S. 34)
U Stromschlüssel (Fig. 4 S. 12)
M Meß- oder Gefällsdraht (S. 34)
R Widerstandssatz (S. 32)
T Telefon (S. 34)
B Titrierbecher (Fig. 33a)

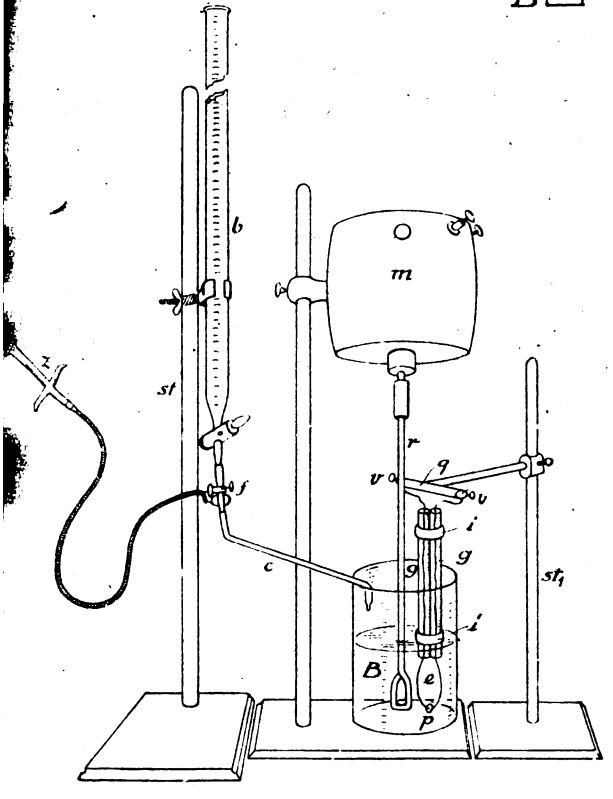


Fig. 33a.

Die Titriervorrichtung Fig. 33a besteht aus dem gläsernen Titrierbecher *B*, fassend etwa 200 ccm, dem Glasrührer *r*, der durch den Elektromotor *m* betätigt wird, der in 0.1 ccm geteilten 50 ccm-Bürette *b* (gehalten vom Stativ *st*) mit dem dünnen Zuleitungsrohr *c*, dem Fernquetschhahn *f*[1] und den Elektroden *e*, die vom Stativ st_1 gehalten werden. Sie ist auf einem niedrigen Schemel aufgebaut — damit die Bürette für das Ablesen nicht zu hoch zu stehen

[1] s. S. 247.

kommt — der neben einem höheren Tisch steht, auf dem die Apparate zur Messung der Leitfähigkeit (S. 51 ff.) (Schaltungsskizze 7a) ihren Platz finden.

Herrichtung der Elektroden *e*. Zwei 4 cm lange, 0,05 dicke Platindrähte schmilzt man, um zu sparen, je an einen längeren Kupferdraht. Man schmilzt sie dann nahe am Kupfer je in ein dünnes Glasrohr *g*, legt beide Glasrohre aneinander, verbindet sie durch zwei starke Gummiringe *i* oder in anderer Weise derart, daß sie ein unverrückbares Ganzes ergeben und schmilzt dann die beiden Enden der Platindrähte durch eine Glasperle *p* zusammen. Damit sie sich nicht berühren, zieht man sie zu einer Schleife auseinander. Die an der anderen Seite der Glasrohre herausragenden Kupferdrähte befestigt man an die beiden Schraubenklemmen *v*, welche in die Stirnseiten des aus isoliertem Material gefertigten Querbalkens *q* des Stativs st_1 eingelassen sind. Vor der Benutzung werden die Elektroden platiniert (S. 14).

Nach Zusammenstellung der Apparatur füllt man die Bürette *b* mit der $^n/_{10}$-HCl und liest ab, dann den Titrierbecher *B* mit 100 ccm Wasser und 10 ccm der $^n/_{10}$-NaOH. Die Lösung muß bis über die Einschmelzstelle der Elektroden reichen, anderenfalls muß noch mehr Wasser zugegeben werden.

Nachdem der Rührer und das Induktorium in Gang gesetzt sind, schiebt man den Schleifkontakt *(Schaltungsskizze 7a)* in die Mitte von *M*, hält mit der Linken das Telefon ans Ohr und stöpselt in *R* soviel Widerstand, daß ein ungefähres Tonminimum vorhanden ist. Nun wird dieses durch den Schleifkontakt genau aufgesucht und die Stellung desselben notiert. Das Brett, auf dem der Gefällsdraht aufgespannt ist, muß fest mit dem Tisch verbunden sein. Jetzt faßt man, ohne das Telefon vom Ohr zu entfernen, mit der Rechten den Griff *z*, der den Fernquetschhahn *f* betätigt — die Bürette muß so aufgestellt sein, daß man von seinem Standpunkte aus der Entfernung ablesen kann — und läßt 1 ccm zufließen. Man bemerkt sofort ein Anschwellen des Tones und verschiebt nun den Schleifkontakt wieder bis zum Minimum und notiert seine Stellung. So fährt man fort und es zeigt sich, daß während man zu Beginn den Kontakt nach rechts verschieben mußte, um das Tonminimum zu bekommen, man das später nach links tun muß. Ist letzteres über einige ccm geschehen, so beendet man den Versuch.

Die Aufzeichnungen stellt man nach Art der Übersicht 4a zusammen.

Übersicht 4a.

Zugefügte HCl ccm	Stellung des Schleifkontaktes mm
0	
1	
2	
usw.	

Man benutzt die Resultate zur Konstruktion eines Schaubildes, indem man die ccm HCl als Abszissen, die Stellungen des Schleifkontaktes als Ordinaten verwendet. Die Verbindung der Punkte gibt 2 Kurven, deren sinngemäße Verlängerungen sich in einem Punkte schneiden. Die von diesem auf die Abszissenachse gefällte Senkrechte gibt die Anzahl ccm HCl an, welche zur Titration der verwendeten NaOH benötigt wurden. Fig. 33b bringt ein bei einem derartigen Versuch erhaltenes Resultat.

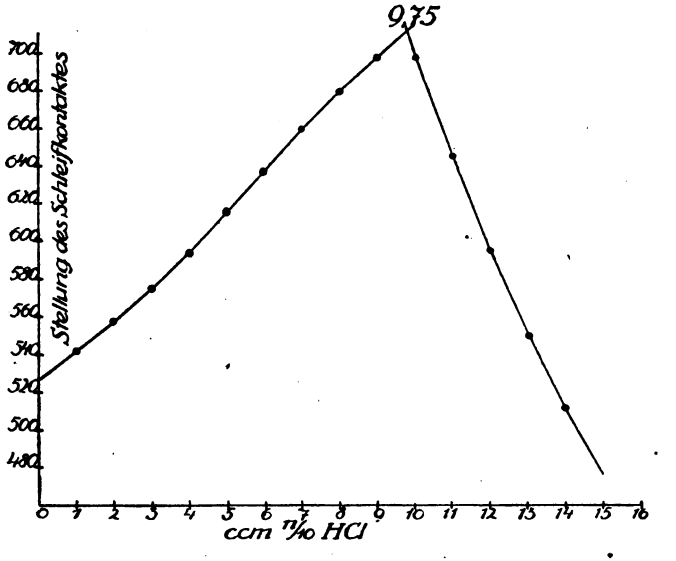


Fig. 33 b.

Man überzeuge sich dann, ob und in wieweit das nach der konduktometrischen Methode erhaltene Resultat mit dem zu Beginn des Versuches auf dem üblichen Wege ermittelten übereinstimmt.

Erläuterung. Die Stellung der Elektroden darf sich während eines Versuches nicht ändern, was durch die oben angegebene Herrichtung gewährleistet ist. Auch darf die Temperatur nicht zu stark schwanken.

Da die übliche Titration mit einem Farbenindikator einfacher in der Ausführung ist, so kann die hier geübte konduktometrische Methode nur für gefärbte Lösungen in Frage kommen, in denen man den Farbumschlag des Indikators nicht erkennt.

Übrigens bestimmen wir auf diesem Wege den Punkt, bei dem $H^{\cdot}$ und OH' in gleicher Konzentration wie im Wasser vorhanden sind, den „Neutralisationspunkt". Bei der Titration von Säuren und Basen wollen wir aber wissen den Punkt, wo Säure und Base äquivalent sind, den „Äquivalenzpunkt". Beide fallen nur bei Säuren und Basen gleichen Dissoziationsgrades genau zusammen, wodurch die Anwendbarkeit der Methode auf diese beschränkt ist. Das Bekanntsein mit ihr ist aber insofern von Wichtigkeit, als sie wie in der Vorbemerkung erwähnt wurde, auch für andere Reaktionen verwendbar ist und unter Umständen gute Dienste leisten kann, wo die gewöhnlichen Methoden versagen.

g) Elektrometrische Maßanalyse (zu S. 90).

Allgemeine Vorbemerkung: Unter elektrometrischer Analyse versteht man die Maßanalyse unter Verwendung des elektrochemischen Potentials als Indikator.

Bei Vers. 17 (S. 73) sahen wir, daß das Potential eines Metalls, d. h. seine Spannungsdifferenz gegen eine konstante Normal-Elektrode bei 17° C gegeben ist durch die Gleichung

$$\varepsilon = A + \frac{0.058}{n} \log c \ Volt$$

also nur von der Metallionenkonzentration c abhängt. Taucht man mithin z. B. Silber in eine Silbernitratlösung bestimmter Konzentration, so ist auch sein Potential ein ganz besimmtes. Wird nun kontinuierlich eine Lösung von Jodkalium hinzugetropft, so wird dadurch, daß J' das $Ag^{\cdot}$ als AgJ fällt, die $Ag^{\cdot}$-Konzentration immer kleiner und das Potential immer negativer, unedler werden. Im Momente, wo das Silber quantitativ gefällt wird, ist diese Potentialänderung am größten. Dadurch, daß man diese größte Änderung bestimmen kann, ist man in der Lage, auch den Gehalt der Lösung an Silber zu ermitteln, wenn man den der Jodkaliumlösung kennt.

Die Theorie der Erscheinung ist die folgende:

Setzt man die Löslichkeit des Jodsilbers = rund 10^{-8} (Mole im Liter) so gilt[1])

$$1)\ [Ag^{\cdot}] \cdot [J'] = 10^{-16}$$
$$2)\ -\log [Ag^{\cdot}] = 16 + \log [J']$$

[1]) Die Klammern bedeuten Konzentrationen.

Wir denken uns nun einen Liter Wasser mit AgJ gesättigt, dann ist $[Ag^{\cdot}] = [J'] = 10^{-8}$. Setzen wir nun einmal $Ag^{\cdot}$, ein andermal J' millimolweise hinzu, so ergibt sich nach 1) bez. 2) folgendes.

Zugefügte Millimole		bewirken		
$Ag^{\cdot}$	J'	$[Ag^{\cdot}]$	$[J']$	$-\log [Ag^{\cdot}]$
0	0	10^{-8}	10^{-8}	8
[1]) 1	0	10^{-3}	10^{-13}	3
10	0	10^{-2}	10^{-14}	2
100	0	10^{-1}	10^{-15}	1
0	1	10^{-13}	10^{-3}	13
0	10	10^{-14}	10^{-2}	14
0	100	10^{-15}	10^{-1}	15

Stellt man sich $-\log [Ag^{\cdot}]$ als Funktion der zugesetzten Millimole $Ag^{\cdot}$ bzw. J' graphisch dar, so bekommt man die Kurve OW_1M der Fig. 38a. Die Linie AB entspricht dem mit AgJ gesättigten Wasser, nach links ist der Zusatz von J', nach rechts der von $Ag^{\cdot}$ aufgetragen, nach oben $-\log [Ag^{\cdot}]$.

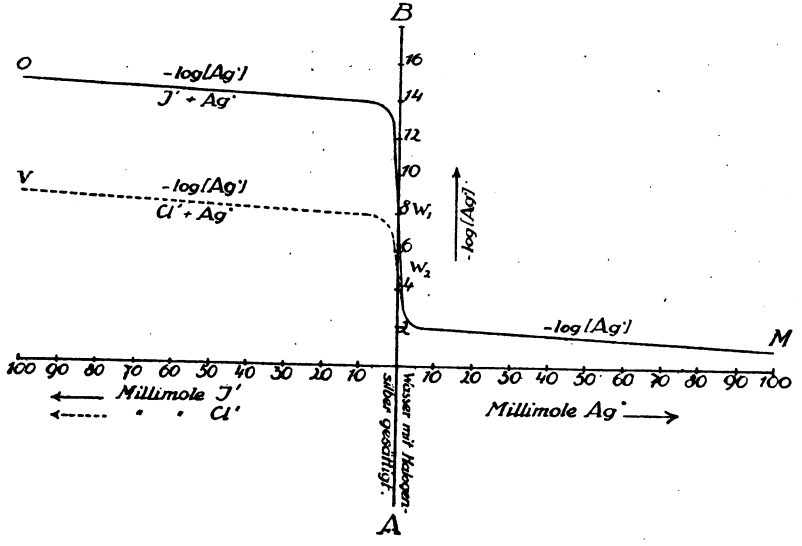


Fig. 38a.

[1]) Gibt man zu 1 Liter Wasser 1 Millimol $Ag^{\cdot}$, so ist die Konzentration $[Ag^{\cdot}]$ (Mole im Liter) = 0.001 = 10^{-3}. Die schon durch die Löslichkeit des AgJ bedingte Konzentration 10^{-8} kann gegen diese vernachlässigt werden.

Da nun nach

$$\varepsilon = A + 0.058 \log [Ag^{\cdot}]$$

auch das Potential des Vorgang $Ag + F \rightleftarrows Ag^{\cdot}$ durch den log $[Ag^{\cdot}]$ bestimmt wird, so wird Silber, welches in das mit AgJ gesättigte Wasser taucht, eine Abhängigkeit seines Potentials von den zugesetzten $Ag^{\cdot}$ und J' zeigen, die durch dieselbe Kurve dargestellt wird.

Nehme ich nun 1 Liter einer $^{m}/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung, so entspricht hier $[Ag^{\cdot}]$ dem Punkte *M*, d. h. es sind 0.1 Mol oder 100 Millimole $Ag^{\cdot}$ im Liter vorhanden, wenn wir der Einfachheit halber annehmen, daß die Dissoziation eine vollständige sei. Tropfe ich dazu eine $^{m}/_{10}$ KJ-Lösung, so wird durch die fortschreitende Fällung des AgJ $[Ag^{\cdot}]$ kleiner werden und $-\log [Ag^{\cdot}]$ sowohl wie das Potential eintauchenden Silbers sich im Sinne der Kurve nach links verändern. Sind 1000 ccm $^{m}/_{10}$ KJ-Lösung, d. i. 100 Millimole J', hinzugefügt, so geht die Kurve durch den Wendepunkt W_1, denn dann ist $Ag^{\cdot}$ praktisch vollständig verschwunden und bei weiterem Zusatz von KJ tritt J' im Überschuß auf. Mit dem Ansteigen desselben verläuft dann die Kurve nach *O*.

Die gezeichnete Kurve gilt für den gedachten Fall, daß wir die Millimole $Ag^{\cdot}$ bez. J' als solche hinzufügen. Wenn wir dagegen eine Lösung von KJ zutropfen lassen, wird gleichzeitig eine Verdünnung bewirkt, daher der Potentialverlauf nicht genau der Kurve entsprechen kann. Indessen wird doch der Charakter derselben der gleiche bleiben besonders in dem Sinne, daß sie einen Wendepunkt zeigt im Moment, wo $[Ag^{\cdot}] = [J']$ geworden, wo also das zugesetzte Jodid dem Silbersalz äquivalent ist, sodaß die zur Erreichung dieses Wendepunktes vernutzten ccm KJ-Lösung die vorhandene Menge Silber exakt angeben.

Wenden wir dieselben Überlegungen auf das AgCl an, so bekommen wir, wenn dessen Löslichkeit zu 10^{-5} angenommen wird, die Kurve VW_2M, sodaß man das Silber auch mit einer Chloridlösung ermitteln kann.

Selbstverständlich kann man das gleiche Verfahren sinngemäß anwenden, um mit einer Silbernitratlösung bekannten Gehaltes das Jod bez. Chlor in einer unbekannten Jodid- oder Cloridlösung zu bestimmen. Die Änderung des Silberpotentials wird dabei durch dieselben Kurven gegeben, nur folgen wir ihnen in umgekehrter Richtung von *O* bez. *V* nach *M*.

Versuch 25 a. Elektrometrische Bestimmung von Jodid.

Versuchsanordnung und Schaltung.

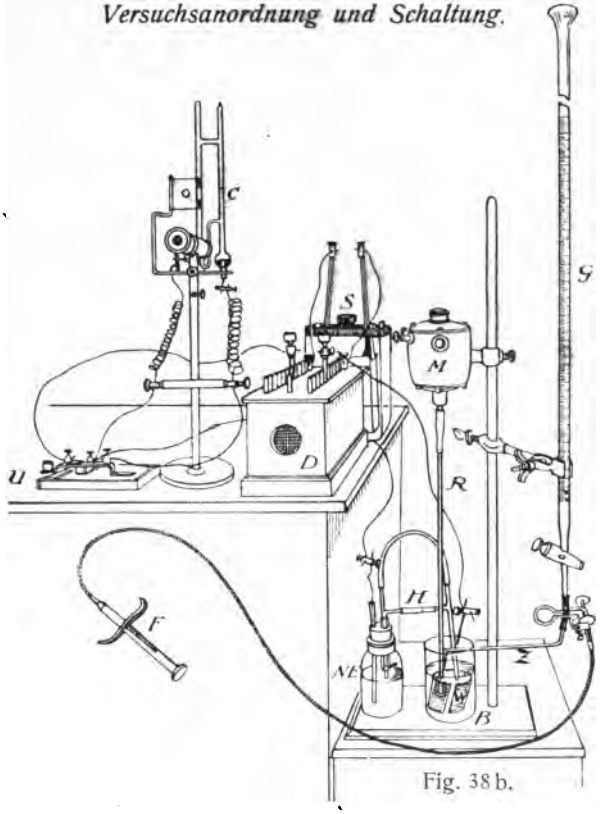
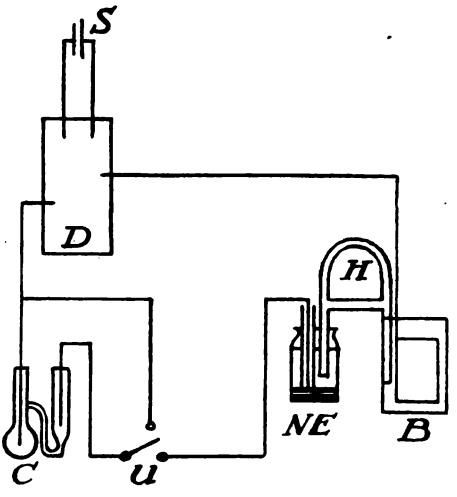


Fig. 38 b.

Schaltungsskizze 12 a.

S Ein Bleisammler
D Ostwaldscher Dekordenrheostat (Fig. 21 S. 33)
C Kapillarelektrometer mit Taster *U* (Fig. 15 u. 16 S. 28)
B Titrierbecher
NE Normalelektrode (Fig. 8 S. 19)
H Elektrolytischer Stromschlüssel (Fig. 9 S. 19)
G Graduierte Bürette, 50 ccm fassend in $^1/_{10}$ ccm geteilt
Z Zuführungsrohr mit ausgezogener Spitze
F Fernquetschhahn
W Winklersche Platindrahtnetzelektrode
R Glasrührer
M Elektromotor.



Ausführung.

Die Winklersche Netzelektrode *W* wird in einer 10%igen Silbernitratlösung mit 0,1 Amp. 10 Min. versilbert und nach gutem Waschen mit destilliertem Wasser in den Becher *B* gestellt. In diesen kommen 25 ccm einer etwa $^{m}/_{10}$ KJ-lösung, deren Gehalt bestimmt werden soll; man gießt dann destilliertes Wasser nach, bis die Netzelektrode völlig bespült ist.

g wird gefüllt mit einer $^{m}/_{10}$ $AgNO_3$-lösung bekannten Gehaltes. Nachdem der Rührer *R* in Gang gesetzt ist, bestimmt man in der auf S. 66 beschriebenen Weise die Spannungsdifferenz Netzelektrode *W* gegen Normalelektrode *NE*. Nun läßt man aus der Bürette *g* ccm für ccm zufließen, jedesmal die Spannung von neuem ablesend.[1] Ihre Änderung wird zunächst nur gering sein. Solange dieses zutrifft, kann man das Zufließen schnell erfolgen lassen und braucht man die Spannung nicht genau zu messen. Werden aber die Änderungen beträchtlicher, so macht man die Zusätze 0,1 ccm-weise und liest genau ab. Dies tut man so lange, bis die Änderungen wieder kleiner werden, wonach man wieder ccm-weise zugibt, bis annähernde Konstanz des Potentials eingetreten ist.

Die Resultate stellt man nach Art der Übersicht 8a zusammen. Die am Ostwaldschen Dekadenrheostaten zur Kompensation be-

Übersicht 8a.

ccm $^{m}/_{10}$-$AgNO_3$ a	Komp. Ohm b	db/da

nötigten Ohm können hier an Stelle der ihnen proportionalen Potentiale benutzt werden, da es ja nur auf Potentialänderungen ankommt. In der dritten Vertikalreihe verzeichnet man die durch 1 ccm Titrierflüssigkeit bewirkte Potentialänderung db/da. Dieser Quotient zeigt zwischen 2 Zusätzen ein Maximum und das arithmetische Mittel aus diesen kann als das Ende der Titration angesehen werden.

[1] Zweckmäßig verwendet man, um an der Meßvorrichtung bleiben zu können, einen Fernquetschhahn, dessen Betätigung nach Art der photographischen Auslöser erfolgt.

Die Werte in der Übersicht kann man dann noch zur Zeichnung eines Schaubildes benutzen, die ccm $AgNO_3$ als Abszissen, die kompensierenden Ohm als Ordinaten, um sich zu überzeugen, daß bei Verbindung der für die zusammengehörigen Werte sich ergebenden Punkte eine Kurve der Form der Fig. 38a entsteht. Fällt man von der Mitte der steilen Abfallinie eine Senkrechte auf die Abszisse, so trifft sie diese bei der Anzahl ccm, die zur quantitativen Fällung des Jodes nötig sind.

Die Kurve zeigt in dem Moment, wo das mit der Titrierflüssigkeit zugesetzte Silber dem Jod äquivalent ist, einen Wendepunkt. Die an eine Kurve gelegte Tangente hat im Wendepunkte ein Maximum. Der in der Übersicht verzeichnete Quotient db/da ist die Tangente, weshalb wir aus seinem Maximum auch das Ende der Titration ersehen können.

Erläuterung. Setzt man in der Nähe des Kurvenwendepunktes von der Titrierflüssigkeit Portionen von 0,1 ccm hinzu, so kann man auch nur auf 0,1 ccm genau titrieren. Sind zur Titration insgesamt 10 ccm nötig gewesen, so ist der mögliche Fehler 1 %, bei Benötigung von 100 ccm dagegen nur 0.1 %. Man muß also die zu untersuchende Lösung möglichst so wählen, daß nicht zu wenig Titrierflüssigkeit zur Anwendung gelangt. Wenn man in der Nähe des Wendepunktes von der Maßflüssigkeit kleinere Portionen als 0.1 ccm zusetzt, so kann natürlich eine größere Genauigkeit des Resultates erreicht werden.

Bemerkenswert ist die Erscheinung, daß das entstehende AgJ zunächst kolloid in Lösung bleibt und genau in dem Augenblick ausgeflockt wird, wo der erste Tropfen überschüssige $AgNO_3$-lösung einfließt. Bei Abwesenheit anderer Elektrolyte erfolgt diese Ausflockung so prompt, daß ihr Auftreten als Indikation für die Beendigung der Titration benutzt werden kann.

In der Gegend des Wendepunktes beobachtet man, daß nach jedem Zusatz der $AgNO_3$-lösung einige Zeit vergeht, ehe das Potential einen konstanten Wert annimmt. Das kommt daher, daß das bereits gebildete AgJ, welches mit der eintropfenden konzentrierten $AgNO_3$-lösung in Berührung kommt, etwas $Ag^{\cdot}$ adsorbiert, welches es bei seiner Verteilung durch den Rührer, indem es sich dabei mit der verdünnteren Gesamtlösung ins Adsorptionsgleichgewicht setzt, z. T. wieder abgibt. Gegen die dadurch bedingten geringen Konzentrationsänderungen ist aber, wie man aus der Kurve Fig. 38a ersieht, das Potential in dieser Gegend äußerst empfindlich.

Versuch 25b. Elektrometrische Bestimmung von Jodid und Chlorid nebeneinander.

Vorbemerkung. Liegt eine gemischte Lösung eines Jodides und eines Chlorides vor, so wird bei der Titration mit Silbernitratlösung AgJ als das schwerst lösliche Halogenid zuerst gefällt. Ist dieses geschehen, so kann [Ag·] bei Anwesenheit von Cl' nicht zu so hohen Werten anwachsen wie bei Abwesenheit, denn sein Ansteigen wird durch die Gegenwart von Cl' aufgehalten und kann erst wieder erheblich erfolgen, nachdem auch dieses als AgCl gefällt ist. Die Potentialkurve, welche zunächst wie bei einer reinen Jodidlösung verläuft, wird daher nach Fällung des J' nicht nach *M* abstürzen, sondern zunächst in die Chlorkurve VW_2 übergehen. Wir haben dann zwei Wendepunkte, einen ersten für J', einen zweiten für Cl', aus deren Lage diese beiden bestimmt werden können (Fig. 38c).

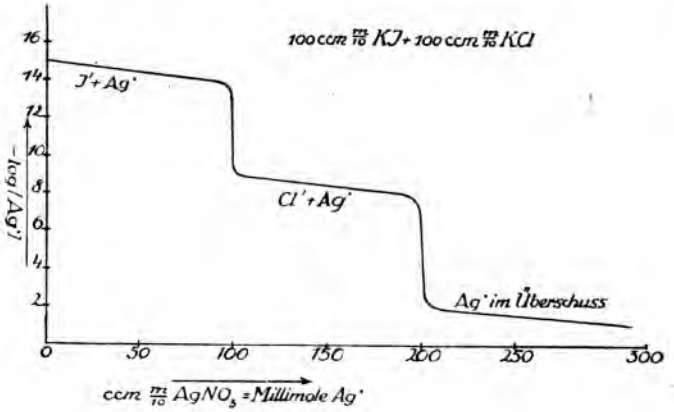


Fig. 38c.

Ausführung. Schaltung und Versuchsanordnung wie beim voraufgehenden Versuch.

In den Titrierbecher *B* kommen 20 ccm einer etwa $^m/_{10}$ KJ-lösung und 20 ccm einer etwa $^m/_{10}$ KCl-lösung. Mit destilliertem Wasser wird wieder bis zum Eintauchen der Netzelektrode aufgefüllt und 2 g krist. Baryumnitrat hinzugefügt. Der Rührer wird in Gang gesetzt und nach Lösen des Baryumnitrates mit $^m/_{10}$ $AgNO_3$-lösung wie bei Versuch 25a titriert, nur mit dem Unterschied, daß in der Gegend der beiden Wendepunkte die Zusätze der Titrierflüssigkeit von 1 ccm auf 0.1 ccm reduziert werden. Beim Eintragen der Resultate in eine der Übersicht 8a entsprechende Form erhält man zwei

Maxima für db/da, aus denen sich die zur Fällung von J' und Cl' benötigten ccm $AgNO_3$-lösung errechnen. Auch hier empfiehlt es sich, die Resultate graphisch wiederzugeben.

Erläuterungen. Beim Eintropfen einer Silbernitratlösung in eine gemischte Lösung von J' und Cl' kann an der Stelle des Einfließens neben AgJ auch AgCl fallen, wenn hier eine Verarmung an J' eintritt, selbst wenn in der Gesamtlösung noch J' vorhanden ist. Mit letzterem muß zwar das AgCl nach

$$AgCl + J' = AgJ + Cl'$$

in Reaktion treten, wenn es von der Einflußstelle weg in den Schoß der Lösung gelangt, wird dies aber nur vollständig tun, wenn es mit ihm in innige Berührung gebracht wird. Wenn daher nicht energisch gerührt wird, erfolgt der erste Wendepunkt zu spät, indem nach beendigter Ausfällung des Jodes bereits etwas Silber zur Chlorfällung vernutzt wurde.

Der Zusatz des Baryumnitrates bewirkt eine Verschärfung des Wendepunktes und eine promptere Einstellung der Potentiale. Bei seiner Gegenwart erfolgt die Ausflockung des kolloiden AgJ schon lange bevor ein Überschuß von Ag' vorhanden ist. Negativ geladene Kolloide, zu denen höchstwahrscheinlich das Jodsilber bei Gegenwart von J' gehört, werden durch mehrwertige Kationen besonders leicht gefällt; in diesem Sinne wirkt das Ba''. Durch solche Fällung wird aber jedenfalls die Oberfläche des Kolloides verkleinert und damit werden die Adsorptionserscheinungen, welche ja Oberflächenwirkungen sind und welche wir oben für die träge Potentialeinstellung verantwortlich machten, zurückgedrängt.

Sachregister.

A

Seite

Abscheidungspotential 88
Aceton 197. 198
Achesongraphit . . 161. 184. 219. 227
Akkumulatoren, tragbare 11
„ -batterie . 2. 8. 11. 226
„ -gefäße 36
Aluminium 223
Amalgam 164
Ammoniumpersulfat 169. 173
Amperemeter 16
„ Eichung mit Kupfer-coulometer 49
„ -sekunde 49
„ -stundenzähler . . 20. 24
Anilin 212
Anodeneffekt 222
Anthrazit 233
Antrieb, der Rührer 40
Aräometer 92
Arbeitsplätze 10
Azobenzol 202. 207
Azoxybenzol 207. 209

B

Batterie 2. 8. 11. 226
Bedürfnisse, eines elektrochem. Laboratoriums 1
Bell'sches Hörtelephon . . . 34. 51. 57
Bernsteinsäure 51
Blei 215
Bleichlaugen 131
Bleichlorid, Elektrolyse 214
„ -sammler, Kapazität u. Nutzeffekt 90
„ - „ , Lade- u. Entladekurve 94
„ - „ , Vorgänge im . . . 94
„ -superoxyd 114
Brille 230
Brikettieren 236
Bromoform 196
Bügelklemme 11
Bunsenelement 59

C

Cadmium, Bestimmung 112
„ , Trennung von Kupfer 110
„ , normalelement . . . 18. 64
Calciumcarbid 225. 231
Calomelelektrode 19. 66
Carosche, Säure 172. 176
Chlor 146
„ und Alkali 147
„ -absorptionsapparat 148. 152. 161
„ -alkali-Elektrolyse 130
Chlorid, elektrometrische Bestimmung 250

Seite

Chlorid, elektrometrische Bestimmung neben Jodid . . . 250
Chlorat 130
Chromat, Reduktionsschutz 139. 143. 175
Chromeisenstein 233
Coulomb 49
Coulometer 20. 21. 22. 23

D

Daniell-Element 59. 60. 62. 69
Dekadenrheostat 32. 64
Diaphragmen 37
„ -verfahren 148
Dissoziations-grad 56. 76
„ -konstante 54
Doppelklemme 11
Drosselspule 10
Dynamomaschine 2. 9

E

Einschmelzen d. Elektroden . . . 14
Einzelpotentiale 18. 66
Elektroanalyse 106
„ , mit begrenzter Spannung 111
Elektroden 13
„ , Fenster- 132
„ -stative 15
„ -träger 227. 229
Elektrolyse mit kontrolliertem Potential 123
„ , schmelzflüssige . . . 214
Elektrolysierspannung 7
Elektrolytischer Zähler 25
Elektrometerstativ 28
Elektrometrische Maßanalyse . . 244
Elektromotoren 40
Elektromotorische Kraft . . . 17. 59
„ „ , Gegen- 46. 47. 48
„ „ , kompensierende 60
Energiekapazität, des Bleisammlers 90
„ , von Trockenelementen 99
Entladestromstärke 2. 7. 98
Entladung des Bleisammlers . . . 93

F

Faraday, Gesetz von 48
Fernquetschhahn 241. 248
Ferri-Ferrochloridlösungen, Potentiale 82
Ferro-chrom 233
„ -silicium 235
Flüssigkeitskette 76

Seite

G

Galvanische Metallüberzüge . . . 126
Galvanometer 17. 85
Gasanalyse 133. 149. 199
„ -fang ohne 238
„ -ketten 79
„ -zufuhr 10
Gefälldraht 34. 51
Gegen-EMK 45. 46. 47
Generator 9
Glasgefäße 36
Glockenverfahren 154
Graphit-tiegel 219
„ , Acheson . 161. 184. 219. 227
Großoberflächenanode 92
Gummistopfen 37

H

Heberüberlauf 40
Heißluftmotor 40
Hochspannung 1. 10
Holzkohle 235
Hydrazobenzol 205. 209
Hypochlorit 130

I

Induktionsapparat 34. 51
Ionenprodukt des Wassers 80
Isopropylalkohol 196

J

Jod/Jodion, Potential 73
Jodid, elektrometrische Bestimmung „ „ „ 247
neben Chlorid 250
Jodoform 193

K

Kabel 6. 226. 230
Kalium-bichromat, Herstellung . 179
„ -chlorat 130. 166
„ -chromat 179
„ -perchlorat 166
„ -persulfat 175
Kapillarelektrometer 28. 63
Karnallit 218. 220
Klemm-schrauben 11
„ -spannung 17. 61
Knallgas-coulometer 23
„ -kette 46. 79
Knickpunkt 89
Kobaltisulfat 187
Kohlen-block 230
„ -elektrode . . 161. 162. 220
„ -klemme 11
„ -stäbe 220
Komplexbildner, Einfluß auf d. Potential 84
Konduktometrische Maßanalyse . 240
Konzentrationsketten 75

Seite

Kühlgefäß 40. 133
Kupfer, Bestimmung 110
„ , Trennung von Cadmium 110
„ , „ „ „ Zink . . 114
„ , „ „ „ Nickel . 120
„ -coulometer 21
„ „ , Vergleich mit Silbercoulometer 48
„ -nickellegierung, Elektroanalyse 120. 122

L

Ladestrom 2. 97
Ladung des Bleisammlers 92
Lagerbeständigkeit von Trockenelementen 103
Leclanché-Element 59
Leistung, einer Batterie 2
„ von Trockenelementen . . 102
„ , elektrische 225
Leitfähigkeit 34
„ , äquivalente u. molekulare 54
„ , bei unendl. Verdünnung 55
„ , Bestimmung . . 31. 51
„ -swasser 54
Leitgefäß 34. 51. 54. 56
Leitungs-anlage 1
„ -drähte 11
„ -vermögen, spezifisches . . 53
Lichtbogenerhitzung 225
Löslichkeit, schwer lösl. Salze . . . 77
Lösungsdruck 69. 80

M

Magnesium 217
„ -chlorid 217
Maßanalyse, eletrometrische . . 244
„ konduktometrisch . 240
Merkurosulfat 27
Meßdraht 34. 51
Messing, Elektroanalyse 114
„ , Schnellelektrolyse . . . 117
„ -bad 129
Metalle, Abscheidung 106
Muthmannscher Ofen 215
Mylius-Frommsches Rührwerk . . 38

N

Natronlauge, konduktometrische Bestimmung 241
Nickelbad 127
Nitro-äthan 56
„ - „ -natrium 57
„ -benzol . . . 202. 207. 211. 212
„ -sobenzol 206
Normal-elektrode 19. 67
„ -element 18. 63
Null-elektrode 67
„ -instrument 27

Seite

O

Ofen 220
„ , elektrischer 227
„ , Muthmannscher 215
Ohmsches Gesetz 41
Organische Präparate, Herstellung 193
Osmotischer Druck 69
Oxydations-Reduktionsketten . . . 82

P

Phenylhydroxylamin 206. 211
Pinakon 201
Platinieren 14
Plumbichlorwasserstoffsäure . . 184
Poggendorfsche Kompensationsmethode 17. 27. 59
Polarisationsspannung . . . 41. 46. 88
Potential 66
„ , Abhängigkeit v. d. Konzentration 69
„ , elektrolytisches 70
Präparatengläser 36
Präzisions-ampère- u. -voltmeter 17. 27
„ -widerstände 31
Pseudonitroverbindungen 56
Pukallsche Zellen 37

Q

Quecksilberverfahren 161

R

Rabesche Turbine 40
Reduktion, Abhängigkeit v. Kathodenmaterial 202
Reduktionsketten 82
Regulier-widerstand 29
„ -vorrichtung . . 220. 227. 229
Reststrom 88
Roteisenstein 233. 235
Rührer 37. 38

S

Sauerstoff-coulometer 24
„ -elektrode 80. 86
Schalt-brett 5. 12
„ -system 3. 7
„ -vorrichtung 4. 6
Schieberrheostat 30. 31
Schlitzklemme 11
Schmelzraum 230
Schraubenklemme 11
Schuhe, f. Kabel 6. 230
Schutzbrille 230
Schnellelektrolyse 117
Schwefelsäure, spez. Leitfähigkeit 53
Sicherungen 7. 8
Silbercoulometer 20

Seite

Silbercoulometer, Vergleich m. d. Kupfercoulometer 48
Silicium 235
Stadt-strom 3. 226
„ -spannung 6
Stative 16
Stöpselrheostaten . . 33. 64. 85. 125
Strom, Regulierung 29
„ -anlage 1
„ -bedarf 1
„ -kapazität 90
„ -schlüssel 12
„ - „ , elektrolytischer . . 19
„ -spannungskurve 42. 88
„ -stärke, Messung 16
„ -wender 12

T

Taschenlampenbatterie 98
Temperaturen, hohe 225
Thermostat 35. 51. 57
Tiegel 223. 226. 236
Tonerde 223
Transformator . . . 9. 10. 226. 230
Trockenelement 98
Tropf-elektrode 67
„ -vorrichtung 159. 174

U

Über-führungszahl 154. 181
„ -schwefelsäure 169. 176
„ -spannung 107. 201
Umformer 226
UnorganischePräparate,Herstellung 130
Unterchlorige Säure 144

V

Vanadium, -ammoniumsesquisulfat 189
Vanadosulfat 191
Vermessingung 128
Vernickelung 126
Voltmeter 17

W

Wanderung der Ionen 181
Wasser, Leitfähigkeits- 54
Wasserstoff-coulometer 24. 199
„ -elektrode 67
„ -Sauerstoffelement . . 47. 79
Wasserstrahlluftpumpe 38
Wasserzufuhr 10
Wechselstrom 9
Wheatstonsche Brückenkombination 52
Widerstand, spezifischer 53
„ -skapazität d. Leitgefäße 51
Wippe 12

Z

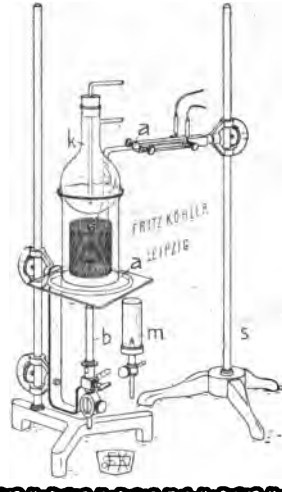
Zersetzungsspannung 85. 216
Zettlitzer Kaolin 235
Zink/Zinkion, Potential 72

Fritz Köhler Universitäts-Mechaniker Leipzig

Physiko-Electro-Photo-Chemie-Apparate-Fabrik

Windscheid 33

Apparate „Bestimmung der EMK" — „Leitfähigkeit der Elektrolyse" — des „Molekulargewichtes" — der „Elektro-Analyse" - der „Farben-Analyse-Synthese" — „Chrometer" „Kapillar-Elektrometer" „Quadrant- „Galvano- „Volt-„Ampere-„Ohm-Meter" - „Meßbrücken" „Präc Widerstände", „Kalori- „Kolori- „Polari- „Refrakto- „Spektro- „Viscosi- „Kryo- „Katheto- „Thermo-Meter" —



Apparative Einrichtung von Laboratorien für Physico-Elektro-Photo-Bio-Chemie

„Thermostaten —150÷+350° C" — „Licht-Quellen" — „Thermostate" - „Elektro-Klein-Motore" - „Rotations-Übertragungen"

Janke & Kunkel, Köln

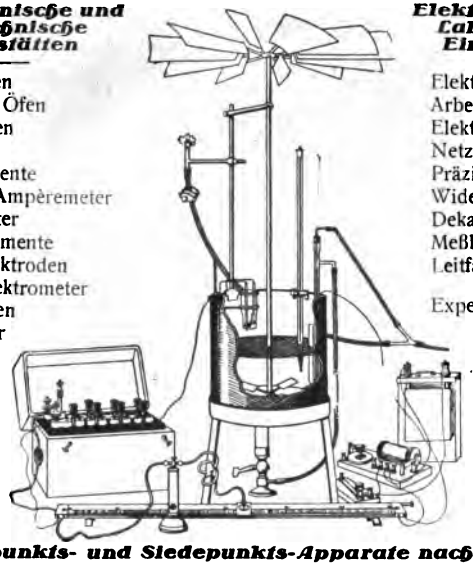
Spezialfabrik elektrochemischer Apparate

feinmechanische und glastechnische Werkstätten

Stromquellen
Elektrische Öfen
Kleinmotoren
Schalttafeln
Meßinstrumente
Präzisions-Ampèremeter
Galvanometer
Normal-Elemente
Normal-Elektroden
Kapillar-Elektrometer
Thermostaten
Viskosimeter

Versuchs-Apparate

Ostwald-Apparate



Elektro-analytische Laboratoriums-Einrichtungen

Elektrochemische Arbeitstische
Elektrolysen-Stative
Netz-Elektroden
Präzisions-Rheostate
Widerstandssätze
Dekaden-Widerstände
Meßbrücken
Leitfähigkeitsgefäße

Experimental-Apparate

Forschungs-Apparate

Lüpke-Apparate

Gefrierpunkts- und Siedepunkts-Apparate nach Beckmann.

Kohleelektroden in allen Größen

Warenzeichen.

Rohre, Tiegel,
Stäbe, Platten,
Dynamobürsten,
Dauer-Elemente

Dr. Alb. Lessing
Nürnberg

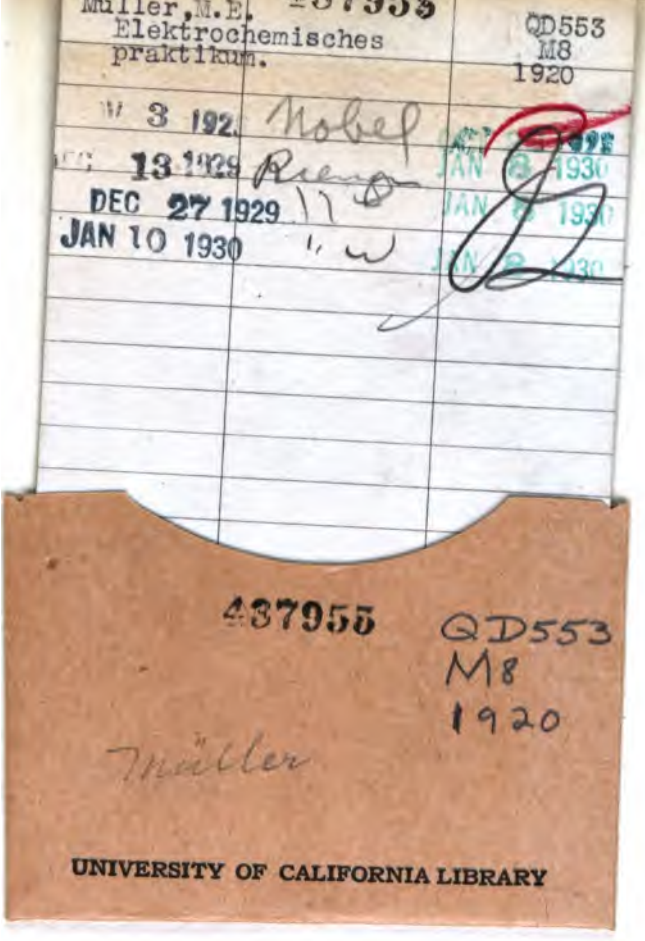
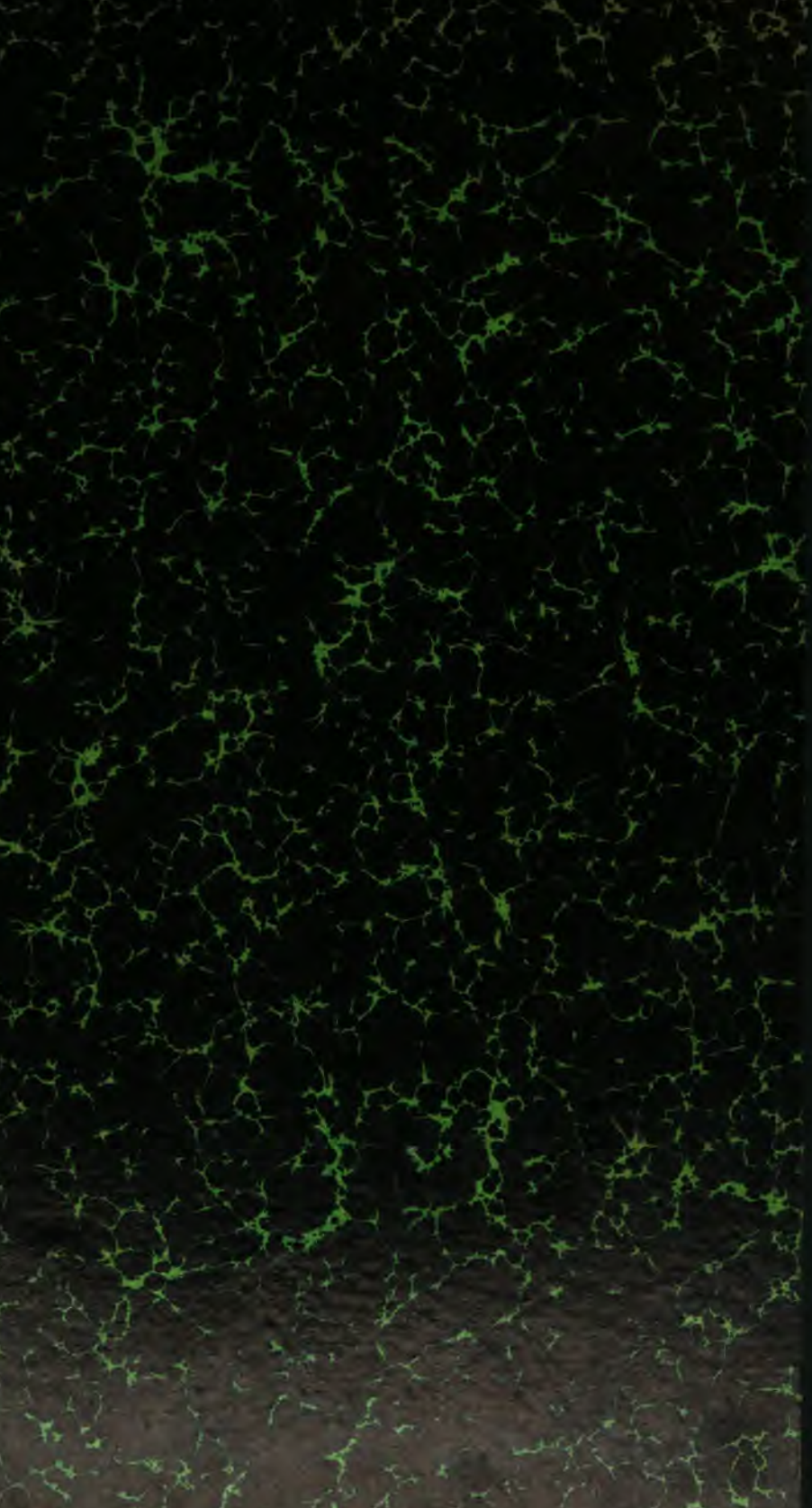
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY,
BERKELEY

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

Books not returned on time are subject to a fine of 50c per volume after the third day overdue, increasing to $1.00 per volume after the sixth day. Books not in demand may be renewed if application is made before expiration of loan period.

NOV 3 1923

10m-4,'23


Müller, M.E. 437955
Elektrochemisches praktikum.
QD553 M8 1920
W 3 192
DEC 13 1929
DEC 27 1929
JAN 10 1930
JAN 1930
437955 QD553 M8 1920
Müller
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY